

N° d'ordre : 7312

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Michel VRAHIDES

Ingénieur E.N.S.E.R.G.

**ETUDE ET REALISATION DE JONCTIONS A EFFET TUNNEL
SUR GERMANIUM SELON UNE TECHNIQUE COLLECTIVE PLANE**

Soutenue le 24 janvier 1973, devant la Commission d'Examen

MM. M. BUYLE-BODIN

Président

J.C. PFISTER

Examineurs

M. VERDONE

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR-INGENIEUR

par

Michel VRAHIDES

Ingénieur E.N.S.E.R.G.

**ETUDE ET REALISATION DE JONCTIONS A EFFET TUNNEL
SUR GERMANIUM SELON UNE TECHNIQUE COLLECTIVE PLANE**

Soutenue le 24 janvier 1973, devant la Commission d'Examen

MM. M. BUYLE-BODIN

Président

J.C. PFISTER

Examineurs

M. VERDONE

AVANT - PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble dans le Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique grâce à une bourse du Commissariat à l'Energie Atomique.

Monsieur le Professeur NEEL, Prix Nobel de Physique, Membre de l'Institut, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, a bien voulu m'accueillir dans ce laboratoire, je lui exprime ma profonde et très respectueuse gratitude.

Que Monsieur le Professeur BUYLE BODIN reçoive l'assurance de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider ce jury.

Je remercie très vivement Monsieur CORDELLE, Directeur du Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Informatique qui a mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à cette étude.

Je tiens à exprimer ma vive et sincère gratitude à Monsieur VERDONE, Adjoint au Chef du Laboratoire de Microélectronique qui a suivi cette étude avec intérêt et a accepté de faire partie de la Commission d'Examen.

Je remercie Monsieur PFISTER, Maître de Conférences, qui m'a prodigué de précieux conseils d'ordre théorique et a accepté d'être membre de ce jury.

Je remercie également Monsieur LACOUR, Chef du Laboratoire de Microélectronique qui m'a accueilli dans ce Laboratoire et qui a dirigé mes recherches.

Que Madame PECCOUD et Monsieur STADERINI reçoivent l'assurance de ma sincère reconnaissance ; leurs conseils et leur expérience ont permis la réalisation de ce travail.

Je suis particulièrement redevable à Monsieur MELNICK qui m'a prodigué de précieux conseils en ce qui concerne l'évaporation sous vide et qui a mis un équipement à ma disposition.

Je remercie vivement Madame BERGER qui s'est chargée de toutes les délicates opérations de photogravure nécessitées par ce travail.

Que Monsieur BAUDEAU soit amicalement remercié pour ses conseils pratiques ainsi que Monsieur CARLES qui a assuré le montage des diodes tunnel.

Je tiens à remercier également Monsieur VAN ZURK et Monsieur BEAUSSE dont l'aide et les conseils ont permis d'effectuer les délicates mesures de temps de commutation des diodes.

TABLE DES MATIERES

- NOTATIONS UTILISEES

- INTRODUCTION

- CHAPITRE I - Aspects théoriques et technologiques de la diode tunnel

1 - Aspects théoriques de la diode tunnel

1.1 - Définition

1.2 - Origines de la caractéristique courant-tension d'une diode tunnel

1.2.1 - Forme des bandes d'énergie sans polarisation

1.2.2 - Polarisation directe

1.2.3 - Polarisation inverse

1.2.4 - Insuffisance de ce modèle

1.3 - Paramètres physiques de la diode tunnel

1.3.1 - Largeur de la barrière de potentiel

1.3.2 - Densité de courant pic et influence de la température

1.3.3 - Capacités de jonction

1.3.4 - Rapidité de commutation - Facteur de mérite

1.3.5 - Comparaison de divers semi-conducteurs

2 - Aspects technologiques de la diode tunnel germanium

2.1 - Concentration d'impuretés nécessaires pour $\tau = 0,5 \text{ ns}$

2.2 - Choix de la technologie

2.2.1 - Diffusion d'impuretés

2.2.2 - Epitaxie

2.2.3 - Alliage

2.2.3.1 - Choix des dopants

2.2.3.2 - Métal porteur de l'arsenic

2.3 - Techniques actuellement utilisées pour la réalisation de diodes tunnel

2.3.1 - Alliage par impulsions électriques

2.3.2 - Alliage simple de billes

2.3.3 - Alliage de billes avec support mécanique

2.3.4 - Technique IBM

2.4 - Définition d'une nouvelle technologie

2.4.1 - Technologie proposée

2.4.2 - Définition des dimensions

- CHAPITRE II - Mise au point d'une technologie

1 - Elaboration des masques pour photogravure

2 - Traitements préliminaires des plaquettes de germanium

2.1 - Traitements mécaniques

2.2 - Polissage chimique

2.3 - Nettoyage avant dépôt de silice

3 - Dépôt de silice

3.1 - Principe du dépôt

3.2 - Mise au point de l'appareillage de dépôt

3.3 - Propriétés de la silice déposée

3.4 - Photogravure des couches de silice

4 - Dépôt d'étain-arsenic

4.1 - Evaporation à partir de deux sources

4.2 - Evaporation monosource dite "flash"

4.3 - Photogravure des couches d'étain-arsenic

5 - Alliage

5.1 - Appareillage

5.2 - Déroulement d'un cycle thermique

6 - Prises de contacts

7 - Procédure de réalisation adoptée

- CHAPITRE III - Résultats expérimentaux

1 - Etude des paramètres de fabrication

1.1 - Paramètres d'alliage

1.1.1 - Vitesse de montée en température

1.1.2 - Température de crête T_c

1.1.3 - Vitesse de descente en température R

1.2 - Autres paramètres de fabrication

1.2.1 - Epaisseur du film d'étain-arsenic

1.2.2 - Diamètre ϕ_2 de l'ouverture limitant l'alliage

1.2.3 - Concentration en gallium du substrat

1.2.4 - Concentration en arsenic du film d'étain

1.3 - Conclusions

2 - Etude des rendements et des dispersions

2.1 - Rendements

2.2 - Dispersions

3 - Dérives de I_p en température

4 - Mesures du temps de commutation τ

5 - Conclusions

- REFERENCES

- FIGURES

Digitized by the Internet Archive
in 2026

NOTATIONS UTILISEES

A	Aire de la jonction considérée
C_{st}	Capacité de stockage d'une jonction polarisée en direct
C_{tr}	Capacité de transition d'une jonction
C_V	Capacité à la vallée pour une diode tunnel
d_{Ge}	Masse spécifique du germanium
d_{Sn}	Masse spécifique de l'étain
ϵ_o	Constante diélectrique du vide
ϵ_r	Constante diélectrique relative du milieu considéré
e_1	Epaisseur du premier dépôt de silice
e_2	Epaisseur du deuxième dépôt de silice
e_3	Epaisseur du dépôt d'étain arsenic
E_c	Energie du bas de la bande de conduction
E_f	Energie de Fermi
E_v	Energie du haut de la bande de valence
ΔE_G	Largeur de bande interdite
ϕ_j	Diamètre de la jonction considéré
ϕ_1	Diamètre de l'ouverture dans le premier dépôt de silice
ϕ_2	Diamètre de l'ouverture dans le deuxième dépôt de silice
ϕ_3	Diamètre du plot d'étain-arsenic
$G_{(v)}$	Conductance d'une diode polarisée à V
h	Constante de Planck
$\hbar$	$h / 2 \pi$

I_p	Courant pic d'une diode tunnel
I_V	Courant vallée d'une diode tunnel
J_p	Densité de courant pic d'une diode tunnel
k	Constante de Boltzmann
m_o	Masse au repos de l'électron
m^*	Masse effective de l'électron pour l'effet tunnel
N_a	Concentration en accepteurs du semi-conducteur considéré
N_d	Concentration en donneurs du semi-conducteur considéré
n^*	Concentration réduite : $\rightarrow n^* = \frac{N_a N_d}{N_a + N_d}$
q	Charge de l'électron
R	Vitesse de refroidissement en fin d'alliage °C/sec
S_c	Pénétration du niveau de Fermi dans la bande de conduction
S_v	Pénétration du niveau de Fermi dans la bande de valence
T	Température absolue
τ	Temps de commutation d'une diode tunnel
τ_v	Durée de vie des porteurs minoritaires
V_a	Potentiel appliqué à une jonction
V_ϕ	Potentiel de diffusion
ΔV	$V_\phi - V_a$
V_{Ge}	Volume de germanium dissout par alliage
V_i	Tension isohypse
V_p	Tension de pic
V_{Sn}	Volume d'étain d'un plot
V_T	Potentiel thermique : $\frac{kT}{q}$
V_V	Tension de vallée
W	Largeur de la zone de charge d'espace
x	Pénétration du front d'alliage

ETUDE ET REALISATION DE JONCTIONS A EFFET TUNNEL SUR GERMANIUM SELON UNE TECHNIQUE COLLECTIVE PLANE

- INTRODUCTION

Les diodes tunnel utilisées industriellement sont, dans leur grande majorité, fabriquées à la pièce ; le courant pic est ajusté à la valeur désirée avant encapsulation. Cet ajustage est obtenu dans la plupart des cas par une réduction électrolytique de la section de la jonction.

Cette succession d'opérations individuelles entraîne trois types de conséquences :

- Coût de fabrication élevé,
- Diminution de la robustesse mécanique des diodes,
- Nécessité d'un tri amenant le rejet de la plus grande partie des dispositifs.

Nous avons entrepris l'étude d'un processus de fabrication collectif de diodes tunnel en technologie plane qui élimine les inconvénients mentionnés ci-dessus. Les traits caractéristiques de cette technologie sont les suivants :

- Utilisation de micro-alliages avec des volumes alliés de l'ordre de $100 \mu^3$ dont le positionnement est parfaitement défini par les techniques de photogravure.
- Passivation de la surface du matériau semi-conducteur par une couche de silice rapportée. Cette couche permet également de définir avec précision, pendant la fabrication, le volume allié.
- Contrôle de l'aire des jonctions en effectuant l'alliage à travers une fenêtre gravée dans la silice dont le diamètre minimal peut être 2μ .

Nous verrons que cette technique permet à la fois :

- . de réaliser simultanément plusieurs milliers de diodes tunnel,
- . d'obtenir des caractéristiques parfaitement définies, le courant pic pouvant être fixé, à la demande, entre 0,9 mA et 15 mA,
- . de resserrer considérablement la fourchette des caractéristiques de l'ensemble des diodes autour des valeurs nominales choisies.

Après avoir exposé, dans une première partie, les résultats essentiels de la théorie de la diode tunnel, nous en déduirons les contraintes liées à la technologie de fabrication et nous serons ainsi amenés à établir un projet de réalisation collective de diodes tunnel au germanium ayant un temps de basculement de 0,5 ns.

Dans une deuxième partie, nous décrirons en détail le processus technologique et le matériel utilisés pour réaliser ce projet.

Dans une troisième partie, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus en fonction de l'ensemble des paramètres de fabrication. Nous verrons également que notre technologie peut se prêter au système d'interconnexions par micropoutres dont le processus de réalisation est entièrement collectif. Une possibilité d'améliorer les performances de nos diodes sera enfin présentée.

CHAPITRE I

ASPECTS THÉORIQUES ET TECHNOLOGIQUES DE LA DIODE TUNNEL

1 - Aspects théoriques de la diode tunnel

1.1 - Définition

La diode tunnel est une jonction P-N abrupte entre deux semi-conducteurs dégénérés. La zone de charge d'espace d'une telle jonction étant très fine ($\leq 100 \text{ \AA}$), elle permet le passage direct d'électrons par effet tunnel ou Esaki [1]. Cet effet créé, si l'on tient compte de la forme des bandes d'énergie dans le semi-conducteur, une région de résistance dynamique négative dans la caractéristique directe $I = f(V)$ de la diode (Figure 1).

Le mécanisme de l'effet tunnel requiert des temps beaucoup plus faibles que le processus de diffusion de porteurs minoritaires dans une simple diode et donne à la diode tunnel des possibilités étendues dans le domaine des hautes fréquences ou de la commutation très rapide.

1.2 - Origines de la caractéristique courant-tension d'une diode tunnel

1.2.1 - Forme des bandes d'énergie sans polarisation

Le diagramme des énergies d'une jonction P-N dégénérée sans polarisation présente la forme indiquée dans la Figure 2. Le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction côté N et dans la bande de valence côté P. La zone de transition entre les deux côtés ou zone de charge d'espace est vide de porteur et la courbure du potentiel y est fixée par la densité des charges fixes.

Les densités d'états pour les électrons et les trous sont données, Figure 3 (a, b) respectivement, pour le bas de la bande de conduction côté N et le haut de la bande de valence côté P. La grande majorité des électrons de la bande de conduction côté N a une énergie comprise entre E_c et E_f ; de même, côté P, la majorité des trous de la bande de valence a une énergie comprise entre E_f et E_v .

1.2.2 - Polarisation directe

Pour une polarisation directe V_a croissante, le diagramme des énergies présente d'abord l'aspect de la Figure 4.a. Le bas de la bande de conduction côté N et le haut de la bande de valence côté P (zones hachurées) possèdent un nombre croissant de niveaux de même énergie. Sur ces niveaux, les électrons voient des trous de même énergie à travers la barrière de potentiel présentée par la zone de charge d'espace. Cette dernière étant très mince et le champ électrique de polarisation étant orienté de P vers N, les probabilités de transition des électrons de la zone N vers la zone P et des trous de la zone P vers la zone N sont élevées.

Le courant résultant passe par un maximum lorsque les deux zones hachurées se font presque face [$V_p \simeq (S_c + S_v) / 3q$] [2] puis diminue pour s'annuler lorsqu'elles n'ont plus de niveau de même énergie, Figure 4.b. L'allure théorique de ce courant I_1 est donnée Figure 5.

Le courant direct normal de diffusion des porteurs I_2 se superpose à ce courant tunnel.

1.2.3 - Polarisation inverse

La densité électronique des niveaux inférieurs à E_f est forte côté P tandis qu'elle est pratiquement nulle pour les niveaux supérieurs à E_f côté N. Ces deux régions ont un nombre de niveaux de même énergie croissant avec la polarisation inverse qui crée un champ électrique orienté de N vers P (Figure 4.c). Il en résulte un important courant croissant avec la polarisation. Le courant inverse de diffusion peut être négligé par rapport à ce courant d'effet tunnel.

1.2.4 - Insuffisance de ce modèle

Le modèle simplifié présenté n'explique pas l'origine du courant de vallée I_v observé en pratique. En effet, celui-ci est de trois à dix fois supérieur au courant de diffusion considéré à V_v . Il faut donc admettre que le courant direct d'origine tunnel ne s'annule pas brutalement au voisinage de $(S_c + S_v) / q$.

Ce phénomène est vraisemblablement lié aux dopages élevés présents de part et d'autre de la jonction ($> 10^{19}$ at.cm⁻³). Dans ces conditions, le niveau donneur ou accepteur de l'impureté dopante s'élargit dans la bande interdite pour former une bande d'impuretés [3, 4].

Les niveaux considérés étant très près des niveaux de conduction ou de valence (Arsenic 13 meV en dessous de E_c dans le Ge) un léger élargissement suffit à souder la bande créée à la bande de conduction ou de valence. Ce phénomène se manifeste comme une contraction apparente de la largeur de bande interdite [5]. La présence de niveaux occupés dans ces "queues de bande" provoque la persistance du courant tunnel au-delà de $(S_c + S_v) / q$; [6, 7]. Cette origine du courant de vallée n'est pas la seule ; une partie de ce courant est attribuée à un effet tunnel indirect assisté par phonons [8, 9].

La Figure 5 montre la nouvelle allure du courant tunnel I_3 .

1.3 - Paramètres physiques de la diode tunnel

1.3.1 - Largeur de la barrière de potentiel

La barrière de potentiel traversée par effet tunnel a pour épaisseur la largeur de la zone de charge d'espace de la diode P-N. Cette largeur est un résultats classique de la théorie de la jonction P-N.

$$W = (2 \epsilon_o \epsilon_r \Delta V / q n^*)^{1/2} \quad \text{en MKS}$$

avec :

$$\Delta V = V_\phi - V_a \quad \text{et} \quad n^* = N_a N_d / (N_a + N_d) \quad \text{concentration réduite de porteurs.}$$

V_ϕ : Potentiel de diffusion (E_c côté P - E_c côté N) / q

V_a : Différence de potentiel appliquée en direct à la jonction

N_a : Concentration en accepteurs du milieu P

N_d : Concentration en donneurs du milieu N.

La Figure 6 donne la variation de W en fonction de n^* pour le Ge avec une polarisation nulle de la jonction.

1.3.2 - Densité de courant pic

Les travaux théoriques de E.O. KANE [6] fournissent un modèle de jonction tunnel en bon accord avec l'expérience comme l'a montré D. MEYERHOFER [7]. KANE calcule la densité de courant pic J_p en supposant que :

- le champ électrique est constant dans la zone de transition et égal à $\frac{\Delta V}{W}$,
- les densités d'états sont paraboliques et s'annulent en extrémité de bande.

D'autre part, il ne tient pas compte des effets des "queues de bande". La densité de courant pic est donné en MKSA par :

$$J_p = \frac{q m^*}{18 \hbar^3} \cdot \frac{\bar{E}}{2} \cdot D_{\max.} \cdot \exp \left[- \frac{\pi \cdot m^{*1/2} \cdot \Delta E_G^{3/2}}{2 \sqrt{2 \cdot \hbar \cdot F}} \right]$$

avec :

$$\bar{E} = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \cdot \frac{\hbar F^{1/2}}{m^{*1/2} \cdot \Delta E_G^{1/2}}$$

et

$$\bar{F} = \frac{q V_{\phi}}{W} = \left[\frac{q^3}{2 \epsilon_0 \epsilon_r} \right]^{1/2} n^{*1/2} \cdot \Delta V^{1/2}$$

D , lié à S_c , S_v et la température a la dimension d'un potentiel ; c'est l'intégrale de BATES [10]. D détermine la forme de la caractéristique $I = f(V)$ dans la zone d'effet tunnel.

Sa valeur maximale, pour $J = J_p$ est voisine de la tension pic V_p .

La Figure 7 donne J_p en fonction de n^* pour le germanium à 0°K d'après l'expression ci-dessus. La courbe en traits interrompus est une moyenne des résultats obtenus par MEYERHOFER [7] à 4,2°K.

Nous pouvons dire qu'il y a un bon accord entre le modèle de KANE et l'expérience. Nous remarquons que J_p varie très vite avec n^* ; les fluctuations de dopage seront l'une des principales causes de dispersions sur J_p .

L'expression de J_p donnée ci-dessus peut être mise sous la forme :

$$J_p = \alpha D_{\max} \exp \left[- \beta m^{*1/2} n^{*-1/2} \Delta E_G \right]$$

où α et β sont des constantes.

Les termes qui ont une influence prépondérante sur J_p en fonction de la température, sont $D_{\max}$ et ΔE_G . La variation de m^* , qui est faible, peut être négligée [13]. $D_{\max}$ a une valeur qui varie comme V_p , c'est-à-dire comme $(S_c + S_v)$. Aux températures élevées kT n'est plus négligeable devant S_c et S_v , le niveau de Fermi se rapproche des extrémités de bande et $D_{\max}$ diminue, ce qui donne à J_p un coefficient de température négatif.

Par contre, $\partial \Delta E_G / \partial T$ étant négative ΔE_G entraîne un coefficient de température positif pour J_p .

Si nous examinons la dérive de J_p entre 0 et 300°K sur les diodes Ge, nous pouvons distinguer trois classes de diodes :

1°- Les diodes très dopées ($n^* \simeq 4.10^{19}$ at.cm⁻³) pour lesquelles $S_c + S_v$ est grand.

$D_{\max}$ ne varie pratiquement pas (kT trop faible) et la dérive est due essentiellement à ΔE_G : J_p a un coefficient de température positif.

2°- Les diodes peu dopées : ($n^* \simeq 1,5.10^{19}$ at.cm⁻³) pour lesquelles $S_c + S_v$ est faible.

$D_{\max}$ varie plus rapidement que ΔE_G : J_p a un coefficient de température négatif.

3°- Les diodes moyennement dopées : $n \simeq 2,5.10^{19}$ at.cm⁻³. Il y a pratiquement compensation des deux phénomènes, ce qui entraîne :

- , un faible coefficient de température positif entre 0 et 150°K,
- , un faible coefficient de température négatif entre 150 et 300°K.

La Figure 8 montre un exemple de chacun de ces trois cas [7]. Il est également possible de représenter $J_p(300^\circ\text{K}) / J_p(4^\circ\text{K})$ en fonction de V_p (Figure 9) [7].

1.3.3 - Capacités de jonction

Une diode polarisée en direct présente une capacité résultant de deux phénomènes superposés.

a) Capacité de transition

C'est celle de la zone de charge d'espace. Sa valeur par unité de surface est :

$$\frac{C_{tr}}{A} = \left[\frac{q \epsilon_o \epsilon_r}{2} \right]^{1/2} n^* (V_\phi - V_a)^{-1/2}$$

b) Capacité de stockage

C'est la capacité apparente résultant du phénomène d'injection de porteurs qui crée de part et d'autre de la zone de transition un excédent de concentration en porteurs minoritaires ayant une durée de vie τ_v .

$$C_{st} = \frac{1}{2} \tau_v \cdot G(V_a)$$

$G(V_a)$ est la conductance dynamique de la diode due au courant de diffusion des porteurs minoritaires à la tension appliquée V_a .

Dans le cas des diodes tunnel, cette capacité est faible devant C_{tr} et peut être négligée jusqu'à des polarisations de l'ordre de V_V . Ceci est dû au fait que τ_v est très faible pour les forts dopages utilisés.

Par exemple, pour une diode tunnel Germanium dopée à $n^* = 2 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ et de courant pic $I_p = 3 \text{ mA}$, la durée de vie des porteurs minoritaires est $\tau_v \sim 10^{-10} \text{ sec}$. [11]. La contribution du courant de diffusion à la vallée est d'environ 0,1 mA ce qui donne :

$$G(V_V) = \frac{I}{V_T} = 3,8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ et}$$

$$C_{st} = 0,19 \text{ pF} \quad \text{alors que}$$

$$C_{tr} \simeq 3 \text{ pF} \text{ à la vallée.}$$

1.3.4 - Rapidité de commutation - Facteur de mérite

Lorsqu'on fait basculer à courant constant I_o une diode tunnel en partant d'une polarisation voisine du pic $p^t A$, Figure 10.a) avec $I_o - I_p = \Delta I$ très petit devant I_p , la tension évolue en fonction du temps avec l'allure de la Figure 10.b.

On définit τ comme étant le temps de basculement ; sa valeur est

$$\tau = C_V \frac{(V_i - V_p)}{I_o - I_V} = \frac{C_V}{I_p} (V_i - V_p) \quad \text{à } 10\% \text{ près.}$$

C_V étant la capacité totale de la jonction à la vallée.

$V_i - V_p$ est pratiquement constant pour un matériau donné et

$$\frac{I_p}{C_V} = \frac{J_p}{C_V/A}$$

apparaît comme un facteur de mérite d'autant plus élevé que la jonction est rapide (Figure 11 pour Ge). En fonction des paramètres spécifiques du semi-conducteur (ϵ_r , ΔE_G , m^* , n^*) C_V qui est peu différent de C_{tr} varie peu alors que J_p évolue très rapidement. Nous pouvons donc considérer J_p comme un facteur pratique de mérite pour comparer entre eux les divers semi-conducteurs.

1.3.5 - Comparaison de divers semi-conducteurs

En fonction des paramètres de chaque semi-conducteur J_p peut se mettre sous la forme :

$$J_p = B \left[\frac{m^* n^*}{\epsilon_r} \right]^{1/2} \cdot \exp \left[- D \cdot \Delta E_G \left(\frac{m^* \cdot \epsilon_r}{n^*} \right)^{1/2} \right]$$

où B et D sont des constantes et ΔE_G est supposé peu différent de $q \Delta V$ (le niveau de Fermi étant très proche des extrémités des bandes).

L'exposant de l'exponentielle est le terme prépondérant de la variation de J_p . Le tableau Figure 12 donne :

$$\Delta E_G \left[\frac{\epsilon_r m^*}{m_o} \right]^{1/2}$$

pour chaque semi-conducteur.

Dans la dernière colonne figure la valeur correspondante de n^* donnant pour chaque semi-conducteur la même valeur de l'exponentielle. Le semi-conducteur ayant la plus grande rapidité intrinsèque est ainsi celui qui nécessite le plus faible dopage.

Nous trouvons en tête de classement $I_n S_b$ et $I_n A_s$. Mais leur ΔE_G est trop faible pour obtenir à la température ambiante des rapports I_p / I_V intéressants [12]. Par contre, Ge, $A_s G_a$ et S_i ont un ΔE_G suffisant.

Le silicium est le matériau le moins "rapide" (τ_{min} réalisable $\simeq 4$ ns) car les transitions tunnel d'une bande à l'autre sont indirectes ; c'est-à-dire qu'il y a une participa-

tion importante de phonons. Il en résulte que J_p est encore plus faible que prévu et diminue rapidement avec la température (comme le nombre de phonons).

L'arséniure de gallium est le plus rapide ($\tau_{\min.}$ réalisable $< 0,1$ ns) ; les transitions tunnel d'une bande à l'autre sont directes et J_p reste sensiblement constant en fonction de la température.

Le germanium est légèrement moins rapide que l'arséniure de gallium ($\tau_{\min.} \simeq 0,2$ ns) ; les transitions tunnel d'une bande à l'autre sont indirectes mais la participation de phonons y est bien moindre que dans le cas du silicium.

Le ΔE_G élevé de l' $A_{s_a}G_a$ pourrait permettre l'association des diodes tunnel $A_{s_a}G_a$ avec des transistors silicium en circuiterie impulsionnelle. Malheureusement, ce composé III-V n'est pas aussi stable que le G_e . En effet, il se décompose rapidement à des températures supérieures à $400^\circ C$ ce qui complique les problèmes de dépôt d'isolant et d'alliage. Une autre conséquence de la mauvaise stabilité de l' $A_{s_a}G_a$ très dopé est la dégradation au cours du temps des diodes tunnel très rapides (diminution de J_p). C'est donc le G_e que nous avons choisi pour mettre au point notre technologie.

2 - Aspect technologique de la diode tunnel germanium

Dans le but d'établir un projet de diode rapide : $\tau = 0,5$ ns, nous allons examiner dans ce paragraphe :

- Les concentrations d'impuretés à utiliser,
- La technologie à employer.

2.1 - Concentrations d'impuretés nécessaires pour $\tau = 0,5$ ns

Dans le cas du germanium, nous avons $V_i - V_p \simeq 0,55$ V et l'expression de τ donnée en 1.3.4 devient :

$$\tau \simeq \frac{C_V}{2 I_p}$$

Si nous visons $\tau = 0,5$ ns, nous devons obtenir $\frac{I_p}{C_V} = 1$ mA/pF, nous utiliserons donc des dopages correspondant à $n^* = 2,5 \cdot 10^{19}$ at.cm⁻³ (voir Figure 11). Remarquons que ce dopage nous place dans la zone de dérive minimale en température (Figure 8).

2.2 - Choix de la technologie

Nous devons réaliser nos diodes par une technique qui crée un gradient d'impuretés à la jonction suffisamment grand pour ne pas élargir la zone de charge d'espace au-delà de $W_o = 70 \text{ \AA}$ correspondant à la valeur ci-dessus de n^* (jonction idéalement abrupte, Figure 6).

Nous allons examiner les possibilités offertes par les trois techniques de réalisation de jonctions :

- La diffusion d'impuretés en milieu solide,
- Le dépôt par épitaxie de semi-conducteur dopé,
- L'alliage.

2.2.1 - Diffusion d'impuretés

Les concentrations maximales atteintes par diffusion dans le germanium sont 10^{20} at.cm⁻³ pour l'arsenic (type N) et 5.10^{20} at.cm⁻³ pour le gallium (type P).

Nous envisageons donc une diffusion de G_a donnant une concentration en surface $C_s = 5.10^{20}$ at.cm⁻³ dans un substrat dopé uniformément à l'arsenic à $C_o = 10^{20}$ at.cm⁻³.

Dans ces conditions, nous devons évaluer la profondeur de jonction x_j maximale permise pour un gradient d'impuretés minimal tolérable.

La distribution des impuretés P se faisant suivant la fonction erreur complémentaire, nous avons les deux relations suivantes :

$$C_o = C_s \operatorname{erfc} \left[\frac{x_j}{2 \sqrt{D \cdot t}} \right]$$

et

$$a = \frac{C_s}{\sqrt{\pi D \cdot t}} \exp \left[-\frac{x_j^2}{4 D \cdot t} \right]$$

avec :

- a : gradient d'impuretés à la jonction
- D : coefficient de diffusion du gallium
- t : durée de la diffusion.

Nous pouvons dire que le gradient d'impuretés requis à la jonction doit être très supérieur à $\frac{N_a + N_d}{W_o}$ soit 10^{27} at.cm⁻⁴ pour $W_o = 70 \text{ \AA}$.

Or, les deux relations précédentes nous donnent déjà $a = 10^{26}$ at.cm⁻⁴ pour $x_j = 200 \text{ \AA}$.

Donc, pour $x_j = 200 \text{ \AA}$, diffusion incontrôlable, nous avons déjà un gradient trop faible. De plus, une prise de contact de grande conductance est impossible à réaliser sur une telle couche diffusée car une interpénétration efficace d'un métal et du germanium ne peut être envisagée sans destruction de la jonction. La diffusion d'impuretés ne permet pas la réalisation de jonctions tunnel sur le germanium.

2.2.2 - Epitaxie

Par réaction en phase gazeuse, du germanium de type N dopé au phosphore à $3.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ peut être déposé sur un substrat très dopé en gallium à la vitesse de $1\ 000 \text{ Å/min}$ à 700°C . Au cours du dépôt, il se produit une interdiffusion des impuretés entre les deux types de semi-conducteur. C'est essentiellement le phosphore qui va étaler la jonction car il existe un rapport de 10^3 entre les coefficients de diffusion du phosphore et du gallium. Dans ces conditions, l'épaisseur W' de la zone de charge d'espace d'une jonction étalée est donnée par :

$$W' = W \left[1 + \frac{N_d \cdot \pi \cdot D \cdot t}{3 n^* W^2} \right]^{1/2} \quad [14]$$

- D : coefficient de diffusion du phosphore à 700°C
 N_d : concentration en donneurs de la couche épitaxiée
 t : durée totale du dépôt
 W : épaisseur de la charge d'espace sans étalement de la jonction ($\simeq 65 \text{ Å}$)

Si l'on se fixe W' maximum à 80 Å , nous devons prendre $t \leq 2 \text{ sec}$, c'est-à-dire ne déposer que 30 Å , épaisseur incontrôlable qui ne peut même pas contenir la zone de charge d'espace. En l'état actuel de la technique, nous pouvons dire que l'épitaxie en phase gazeuse est inapte à la réalisation de jonctions tunnel sur germanium.

2.2.3 - Alliage

Décrivons le principe de l'alliage sur un exemple précis. Soit un métal, par exemple l'étain en quantité limitée et en contact avec du germanium. Le système $S_n - G_e$ possède un diagramme de phase qui permet, par sa courbe de liquidus donnée Figure 13 [15] d'établir la composition de la phase liquide en fonction de la température.

Lorsque la température du système croît à partir de l'ambiante (Figure 14.a) il ne se passe rien jusqu'à 232°C , température à laquelle l'étain devient liquide (Figure 14.b). La température s'élevant toujours, l'étain dissout du germanium et la température crête T_c étant atteinte et stabilisée, la phase liquide comporte $x_c \%$ de germanium (Figure 14.c). Si le système est maintenant refroidi, la phase liquide voit sa concentration en germanium diminuer et ce dernier se recristallise au contact du germanium du substrat (Figure 14.d).

Si l'étain initial contient quelques $\%$ d'une impureté, la zone recristallisée sera dopée par cette impureté.

Notons que certains métaux présentent avec le germanium un eutectique (Al-Ge Figure 15). L'emploi de ces alliages est déconseillé pour les diodes tunnel car une grande partie du germanium dissous ne se recristallise pas et participe à la formation de l'eutectique situé au-dessus de la jonction. Ceci provoque, d'une part, des zones alliées plus étendues et, d'autre

part, la présence de contraintes mécaniques à la jonction. En outre, cet eutectique, en général mauvais conducteur, est responsable d'une résistance non négligeable en série avec la diode.

Nous allons maintenant établir un système d'alliage et voir ses limitations pour la réalisation de jonctions tunnel. Il nous faut choisir les dopants de type N et P ainsi que le métal alliant.

2.2.3.1 - Choix des dopants

Le choix des deux impuretés dopant les régions N et P de la jonction se fait suivant deux critères :

- La solubilité solide de l'impureté dans le germanium doit être maximale,
- Son coefficient de diffusion à la température d'alliage doit être minimal.

Le tableau Figure 16 donne ces deux paramètres à 450°C pour les différentes impuretés utilisables avec le germanium.

Nous préférons le gallium à l'aluminium comme impureté de type P à cause de son faible coefficient de diffusion. Quant à l'impureté de type N, le phosphore semble tout indiqué. Malheureusement, la grande réactivité chimique du phosphore sur les métaux le rend très difficile à utiliser en alliage. Nous utiliserons donc l'arsenic ; sa solubilité solide est suffisante mais son coefficient de diffusion relativement élevé peut amener quelque inquiétude. Afin de fixer les idées sur l'importance de ce coefficient de diffusion, nous allons évaluer, en fonction de la température, la durée maximale permise d'un cycle thermique rectangulaire pour ne pas trop dégrader la jonction réalisée.

Si nous envisageons une longueur de diffusion parasite de l'arsenic $\sqrt{D \cdot t} = 10 \text{ Å}$, la largeur de la zone de charge d'espace sera majorée de 6 % (équation du 2.2.2). Le même effet, sur une jonction abrupte, est obtenu par une diminution de 12 % environ de n^* c'est-à-dire une perte de 50 % environ sur J_p .

Le graphique Figure 17 représente la température T à laquelle un cycle thermique de durée t peut être utilisé pour que la relation $\sqrt{D_{(T)} \cdot t} \leq 10 \text{ Å}$ reste vérifiée. Nous pouvons admettre que tout cycle thermique situé dans la zone hachurée sera convenable. Les cycles courants étant situés dans la zone 400 à 500°C, des durées de 1 à 100 sec. sont utilisables, ce qui rend valable l'utilisation de l'arsenic et, par suite, la technique d'alliage.

Deux solutions se présentent : zone recristallisée N sur substrat P ou vice-versa. Pour limiter les phénomènes de diffusion parasite il y a intérêt à ce que l'impureté de plus forte concentration soit celle qui diffuse le plus lentement. Or, dans le cas du gallium et contrairement l'arsenic, la croissance à haute température des cristaux permet d'obtenir des substrats nettement plus dopés qu'une zone recristallisée à basse température. Ceci nous conduit à choisir le système :

- Zone recristallisée de type N dopée à l'arsenic,
- Substrat de type P dopé au gallium.

Il nous reste maintenant à définir un métal alliant porteur de l'arsenic.

2.2.3.2 - Métal porteur de l'arsenic

Le métal choisi devra posséder les caractéristiques suivantes :

- Absence d'eutectique avec le Ge,
- Bas point de fusion,
- Dissolution de germanium suffisante pour qu'il y ait création d'une couche recristallisée sans atteindre des températures trop élevées,
- Bonne plasticité afin d'induire le minimum de contraintes sur la jonction.

Ces considérations nous permettent de retenir trois métaux :

l'Indium , l'Étain et le Plomb.

Dans le but de les comparer, nous allons déterminer pour chacun d'eux la température crête minimale nécessaire à la formation d'une zone recristallisée d'épaisseur 200 Å à partir d'un plot d'épaisseur 5 000 Å. Les trois diagrammes de phase In - Ge , Sn - Ge et Pb - Ge [15] nous donnent les résultats du tableau Figure 18.

C'est donc l'étain qui sera le métal porteur de l'arsenic. La proportion d'arsenic dans l'étain sera prise de 5 % en masse, ce qui donne un large excédent de dopant pour la zone recristallisée (10^3 fois plus environ) et un point de fusion de l'étain-arsenic voisin de celui de l'étain.

2.3 - Techniques actuellement utilisées pour la réalisation de diodes tunnel

2.3.1 - Alliage par impulsions électriques

C'est une technique simple et unitaire qui consiste à allier un métal dopant au germanium en effectuant une décharge électrique au contact des deux matériaux. D'un point de vue pratique, la technique ne peut être utilisée qu'avec l'aluminium et le germanium dopé N à l'arsenic.

Les plaquettes de Ge monocristallin ou polycristallin sont découpées en puces et ces dernières sont soudées sur des embases TO-18. Un morceau de fil d'aluminium de $\phi = 80 \mu$ est thermocompressé à une extrémité sur un plot de l'embase puis est recourbé de manière à ce que l'autre extrémité repose sur le germanium. Une décharge électrique d'intensité 1 A environ et de durée quelques μs est appliquée entre le fil et la puce pour réaliser l'alliage. La rapidité de cette opération permet d'atteindre des températures élevées sans diffusion parasite et par suite d'obtenir une plus grande solubilité de l'aluminium dans le germanium recristallisé c'est-à-dire d'augmenter J_p . Malgré cela, les J_p obtenus restent relativement faibles (quelques 10^3 A/cm^2) et les temps de commutation sont supérieurs à la nanoseconde. De plus, les rapports I_p/I_V moyens ne sont que de 4 à 6. Ceci est vraisemblablement causé par la présence de

contraintes à la jonction dues à l'eutectique Al-G_e qui est très peu plastique. Les avantages de ce procédé sont le faible prix de revient en fabrication automatisée et la possibilité d'ajuster grossièrement les I_p par des décharges successives.

2.3.2 - Alliage simple de billes

C'est la première technique utilisée. Sur une puce carrée de germanium très dopé de type P est positionnée une bille d'étain à quelques % d'arsenic. L'ensemble subit un cycle thermique bref qui réalise l'alliage de la bille au germanium.

La manipulation des billes interdit l'utilisation de diamètres inférieurs à 50 μ ce qui donne des jonctions de section importantes ($\simeq 3\,000\,\mu^2$), c'est-à-dire de courant pic supérieur à l'Ampère pour les diodes performantes. Il est donc nécessaire de réduire la section de chaque diode par attaque électrolytique après avoir effectué la prise de contact sur la bille (Figure 19).

La jonction ainsi détournée est mécaniquement fragile et, par suite, les sections inférieures à 80 μ² sont irréalisables. La fabrication de diodes subnanosecondes de faible courant pic est donc impossible par cette technique.

2.3.3 - Alliage de billes avec support mécanique

Il s'agit d'une amélioration de la technique précédente. Le principe est le suivant : lors de l'alliage, la bille viendra mouiller un support métallique électriquement isolé et mécaniquement solidaire du substrat. Pour ceci, une couche d'isolant est préalablement déposée sur la surface du germanium et des ouvertures carrées de 100 μ y sont ouvertes par photogravure. Deux dépôts par évaporation, successivement Cr et Au (adhérence et contact électrique) sont effectués et gravés de manière à réaliser les supports mécaniques des billes (Figure 20.a). Les motifs sont séparés en puces par découpage et une bille de Sn + As est alliée sur chacune d'elles. Après une prise de contact et attaque électrolytique de la jonction, l'ensemble a l'aspect de la Figure 20.b. Il est ainsi possible de diminuer la section de jonction jusqu'à 30 μ² environ.

2.3.4 - Technique I B M

Cette technique est collective ; elle fait l'objet, en France, du brevet n° 1404.315.

Une plaquette de germanium très dopé, de type P, est recouverte d'une pellicule d'isolant et des ouvertures circulaires y sont pratiquées par photogravure.

Une couche d'argent est ensuite évaporée et gravée de manière à ne laisser du métal qu'au fond des ouvertures précédentes. La plaquette est alors plongée dans un bain plomb-étain sursaturé d'argent contenant quelques % d'arsenic. Après sortie du bain, la plaquette reste couverte de gouttes de plomb-étain mouillant les disques d'argent.

Un cycle thermique d'alliage est ensuite effectué et le courant pic des diodes est ajusté par recuits thermiques.

Cette technique ne semble pas convenir à la réalisation de très faibles surfaces de jonction. Les exemples donnés dans la description du procédé sont limités à des ouvertures de $100\ \mu$ de diamètre.

2.4 - Définition d'une nouvelle technologie

Le reproche majeur que l'on peut faire aux quatre techniques précédentes est de ne pouvoir réaliser collectivement et sans retouche des jonctions tunnel rapides de faible I_p (1 à 10 mA).

L'utilisation conjuguée de masques de silice, de dépôts métalliques par évaporation sous vide et de la photogravure permet d'envisager les possibilités suivantes :

- Limitation de la surface alliée en effectuant l'alliage au moyen d'une couche de silice finement gravée.
- Définition précise des volumes d'étain grâce à la photogravure de dépôts d'épaisseur contrôlée.

Ces deux principes, qui ont d'ailleurs été proposés par R.E. DAVIS et G. GIBBONS [21], nous ont permis de définir une nouvelle technologie.

2.4.1 - Technologie proposée

Nous proposons la technique plane suivante :

- Utilisation de plaquettes de Ge monocristallin et très dopé en gallium.

- 1°- Polissage d'une face des plaquettes.
- 2°- Dépôt d'une couche de silice d'épaisseur e_1 sur les plaquettes et photogravure réalisant des ouvertures de diamètre ϕ_1 , Figure 21.a.
- 3°- Dépôt d'une deuxième couche de silice d'épaisseur e_2 et photogravure réalisant des ouvertures de diamètre ϕ_2 , Figure 21.b.
- 4°- Dépôt par évaporation sous vide d'une couche d'épaisseur e_3 d'étain à 5 % d'arsenic et photogravure laissant des plots de diamètre ϕ_3 centrés sur les ouvertures précédentes, Figure 21.c.
- 5°- Cycle thermique bref : l'étain fond, s'allie au Ge et les tensions superficielles lui donnent l'aspect de la Figure 21.d.
- 6°- Dépôt par évaporation sous vide d'une couche d'aluminium de $1\ \mu$ d'épaisseur et photogravure laissant des pattes de prise de contact.

2.4.2 - Définition des dimensions

Afin de réaliser le jeu de masques nécessaire à la réalisation de ces diodes, nous devons définir les dimensions : e_1 , e_2 , e_3 , ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 .

ϕ_2 : C'est le diamètre de l'ouverture limitant l'aire de l'alliage. Nous visons ici la réalisation de jonctions à section minimale ; nous prendrons donc la plus petite dimension actuellement définissable en photogravure : $\phi_2 = 2 \mu$.

e_2 : C'est l'épaisseur de la silice dans laquelle est gravée l'ouverture précédente. Lors de la gravure chimique de cette ouverture il se produit une attaque latérale sur une distance voisine de l'épaisseur de la couche de silice. Aussi prendrons-nous pour e_2 la valeur minimale compatible avec la robustesse de cette couche, soit $e_2 = 0,25 \mu$.

ϕ_3 , e_3 : Il s'agit des dimensions du plot d'étain-arsenic. Nous allons dans un premier temps évaluer le volume d'étain nécessaire à la réalisation suivante :

$$\begin{aligned} I_p &= 2 \text{ mA} \\ \tau &= 0,5 \text{ ns} \\ T_c &= 450^\circ\text{C} \end{aligned}$$

τ nous impose $\frac{I_p}{C} = \frac{1}{2\tau} = 1 \text{ mA/pF}$ (1.3.4) soit $n^* = 2,4 \cdot 10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ (Figure 11) c'est-à-dire

$$J_p \simeq 5 \cdot 10^3 \text{ A.cm}^{-2} \quad (\text{Figure 7})$$

La section de la diode devra être de :

$$A = I_p / J_p = 40 \mu^2$$

Voyons maintenant quelques considérations sur le front d'alliage afin de déterminer le volume de germanium dissous.

Au cours de la montée en température du cycle thermique d'alliage le front de la phase liquide progresse au sein du cristal de germanium. La vitesse de progression est anisotrope ; elle est minimale dans les directions 111 perpendiculaires aux plans les plus denses. Si le front d'alliage s'étend sur une grande distance par rapport à l'ouverture de $\phi_2 = 2 \mu$, le volume final sera limité par quatre plans de type 111. Dans le cas de plaquettes parallèles à un plan 111, le volume allié à l'aspect d'un tronc de pyramide dont la grande base triangulaire est située à l'interface Ge - SiO_2 (Figure 22). Si le front d'alliage s'étend très peu, le volume allié final peut être approximé par un cylindre d'épaisseur x et de diamètre $\phi_j = \phi_2 + 2x$.

Pour une aire de jonction de $40 \mu^2$ nous sommes vraisemblablement dans ce dernier cas.

La surface de la jonction est composée du fond du cylindre et de sa surface latérale :

$$A = \pi \phi_j^2 / 4 + \pi \phi_j x = \frac{\pi}{4} (\phi_2 + 2x)(\phi_2 + 6x)$$

ce qui donne $x \simeq 1,5 \mu$, soit $\phi_j \simeq 5 \mu$ pour $A = 40 \mu^2$.

Nous pouvons définir le volume de germanium dissous :

$$V_{Ge} = \frac{\pi \phi_j^2 x}{4} = 30 \mu^3$$

L'alliage étant prévu à 450°C, le diagramme de phases Sn - Ge, Figure 13, donne une dissolution de 5 % en masse de germanium pour l'étain : le volume d'étain nécessaire sera donc :

$$V_{Sn} = \frac{95}{5} \times \frac{d_{Ge}}{d_{Sn}} \times V_{Ge} = 510 \mu^3$$

avec : $d_{Ge} = 5,36 \text{ g.cm}^{-3}$ masse spécifique du Ge
 $d_{Sn} = 6 \text{ g.cm}^{-3}$ masse spécifique du Sn.

Notons que V_{Sn} représente le volume d'une sphère de diamètre $\phi' = 10 \mu$.

Le plot d'étain-arsenic étant obtenu par évacuation, nous fixons l'épaisseur du dépôt à $e_3 = 0,5 \mu$ afin d'éviter les problèmes d'adhérence et de photogravure des couches épaisses. De la définition de V_{Sn} nous déduisons :

$$\phi_3 = 2 \sqrt{V_{Sn} / \pi \cdot e_3} = 36 \mu$$

- Remarque :

Nous avons utilisé ici le diagramme de phases Sn-Ge, c'est-à-dire que nous avons négligé la présence de 5 % d'arsenic dans l'étain.

En toute rigueur, il faudrait utiliser un diagramme ternaire Sn - Ge - As qui ne nous est pas connu.

ϕ_1 : C'est le diamètre du "creuset" qui positionne la goutte de Sn. Le diamètre de cette goutte sera intermédiaire entre celui du plot (ϕ_3) et celui de la sphère de volume V_{Sn} ($\simeq 10 \mu$). Nous avons choisi $\phi_1 = 15 \mu$.

e_1 : Lorsque les deux dépôts de silice sont effectués, l'épaisseur totale $e_1 + e_2$ sert d'isolant entre le germanium et les pattes d'aluminium de prise de contact des diodes. Compte tenu des procédés actuels de soudure : thermocompression de fils d'or et soudure par ultrasons, les dimensions de ces pattes ne peuvent être inférieures à $50 \times 70 \mu$. Pour $e_1 + e_2 = 1 \mu$, la capacité parasite existant entre l'aluminium et le germanium est de $0,14 \text{ pF}$ ($\epsilon_r = 4$ pour SiO_2) admissible par rapport à la capacité intrinsèque $C_V = 2 \text{ pF}$ de la diode visée.

Signalons ici que la capacité existant entre le fond du creuset et le germanium est de 0,025 pF ($\emptyset$ 15 μ - épaisseur SiO_2 0,25 μ), ce qui donne une capacité parasite totale de $0,14 + 0,025 = 0,165$ pF.

Nous prendrons donc $e_1 = 0,75 \mu$.

La Figure 23 récapitule l'ensemble des dimensions définies ci-dessus.

CHAPITRE II

MISE AU POINT DE LA TECHNOLOGIE

1 - Elaboration des masques pour photogravure

Dans le but de faciliter la découpe finale des plaquettes de Ge en puces et leur montage sur embase, nous avons choisi des motifs de 1 mm de côté environ. Dans chaque motif, nous pouvons loger deux rangées de 8 diodes suivant la configuration de la Figure 24.

Le contact de substrat est unique pour ces 16 diodes et est formé par un alliage de grande surface $\simeq 200 \times 850 \mu$ réalisé en même temps que les diodes. Cet alliage est en fait une diode tunnel de plusieurs Ampères de courant de pic pouvant être considérée comme un court-circuit vis-à-vis des autres diodes. La forme enveloppante de ce contact autour de chaque diode a été adoptée afin de réduire au minimum la résistance série due au germanium de la plaquette.

La distance entre deux plots de prise de contact est de 50μ , minimum nécessaire pour éviter les chevauchements de deux soudures successives.

L'ensemble de la technologie exposée en première partie : 2.4, nécessite un jeu de quatre masques :

1°- Gravure du premier dépôt de silice de $0,75 \mu$ d'épaisseur.

Ouverture des creusets de $\varnothing 15 \mu$ et du contact de substrat.

2°- Gravure du second dépôt de silice de $0,25 \mu$ d'épaisseur.

Ouverture des trous de $\varnothing 2 \mu$ et réouverture du contact de substrat.

3°- Gravure du dépôt d'étain-arsenic de $0,5 \mu$ d'épaisseur.

Définition des plots de diode de $\varnothing 36 \mu$ et du contact de substrat.

4°- Gravure du dépôt d'aluminium de 1μ d'épaisseur.

Définition des plots de prise de contact diode et substrat.

- Remarque :

Lors de la définition des dimensions sur masque, il est nécessaire de tenir compte de deux facteurs :

- Retrait de la résine photosensible lors de la cuisson avant gravure chimique (Deuxième partie : 3.4).

- Attaque latérale des dépôts sur une distance voisine de l'épaisseur lors de la gravure chimique.

Par exemple, une ouverture de $\varnothing 15 \mu$ dans $0,75 \mu$ de silice devra être prévue à $\varnothing 13 \mu$ sur le masque.

Les masques ainsi réalisés permettent de définir environ 500 motifs utilisables sur une plaquette de $\varnothing 35 \text{ mm}$, c'est-à-dire 8 000 diodes tunnel.

2 - Traitements préliminaires des plaquettes de Ge

Le germanium monocristallin utilisé est de type P très dopé au Ge ($4,10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$ et $8,10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$). Il est fourni sous forme de plaquettes circulaires de $\varnothing 35 \text{ mm}$ et d'épaisseur 300μ . Les faces sont des plans d'orientation $\langle 111 \rangle$; l'état de surface est "rodé à l'émeri de $\varnothing 8 \mu$ ". Le taux de dislocation est faible : 50 cm^{-2} .

Il est donc nécessaire de polir une face de la plaquette et de la nettoyer correctement avant d'effectuer le premier dépôt de silice.

2.1 - Traitements mécaniques

Un rodage à l'émeri de $\varnothing 8 \mu$ perturbe la surface du germanium sur une profondeur de 15μ environ. Nous enlevons largement cette zone par un rodage à l'émeri de $\varnothing 2 \mu$; la perturbation ne s'étend plus alors que sur 5μ . Nous effectuons ensuite un polissage mécanique à la poudre de diamant $\varnothing 1 \mu$ sur plateau de feutre. Cette opération n'enlève que 2μ de germanium et donne à la plaquette une surface sans grain où ne subsistent que de fines rayures de 1 à 2μ de large; elle permet de réduire l'épaisseur ôtée par polissage chimique car ces rayures s'estompent trois fois plus rapidement que le grain créé par l'émeri de $\varnothing 2 \mu$.

2.2 - Polissage chimique

Il a pour but d'enlever la dernière zone perturbée et de donner un état de surface quasi-spéculaire. Le bain de polissage utilisé est dérivé de la solution connue sous le nom de "CP 4". Les proportions des composants sont modifiées afin d'obtenir un minimum de grains et de piqûres. La composition du bain est la suivante :

- Acide nitrique	d = 1,38	63 ml
- Acide fluorhydrique	d = 1,13	60 ml
- Acide acétique glacial		60 ml
- Eau distillée		37 ml

La vitesse de dissolution du germanium est de 3μ par minute à 20°C . Il suffit d'ôter 10μ sur les plaquettes pour faire disparaître toute trace de rayures du polissage mécanique et enlever la dernière zone perturbée. La planéité n'est pratiquement pas affectée.

2.3 - Nettoyage avant dépôt de silice

Après polissage chimique, rinçage à l'eau et séchage à l'azote filtré, les plaquettes sont stockées à l'abri des poussières. Il est bien connu que le germanium exposé à l'air pendant quelques heures se recouvre d'une pellicule d'oxyde de plusieurs dizaines d'Angströms. Cet oxyde est très instable, aussi est-il nécessaire de l'enlever immédiatement avant le dépôt de silice. Le nettoyage utilisé [22] est une dissolution de l'oxyde par la soude bouillante qui, par ailleurs, n'attaque pas le germanium. La procédure est la suivante :

- Soude bouillante à 200 g/l - 15'
- Rinçage à l'eau distillée
- Neutralisation des traces de soude à l'acide tartrique 10 % avec agitation par ultrasons - 5'
- Rinçage à l'eau distillée
- Séchage à l'azote filtré.

3 - Dépôt de silice

Nous avons choisi pour le dépôt de silice sur germanium, la technique de décomposition d'un composé organo-métallique. Ce tétraéthoxysilane (TEOS) de formule chimique $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Cette technique fut initialement expérimentée par E.L. JORDAN [23] et une application au germanium a été effectuée au C.N.E.T. [24] .

3.1 - Principe du dépôt

La décomposition thermique du TEOS apparaît au-dessus de 600°C. Le principal produit de réaction est la silice SiO_2 qui se condense à ces températures. Mais la formation simultanée de composés organiques entraîne la présence d'impuretés dans le dépôt. Les travaux de PLISKIN [25] et KLERER [26] ont montré que le maximum de pureté des dépôts est obtenu entre 800 et 900°C.

Le germanium ayant une température de fusion de 940°C, les phénomènes de diffusion et de partage des impuretés avec la silice sont très prononcés dans la zone de températures ci-dessus. Nous serons donc contraints d'utiliser une zone de températures de dépôt de 600 à 700°C et nous pouvons nous attendre à une dégradation sensible des propriétés de la silice ; notamment une augmentation de la fragilité due à la présence de longues chaînes carbonées.

3.2 - Mise au point de l'ensemble de dépôt de silice

Le montage utilisé est représenté Figure 25. Le TEOS est un liquide incolore ayant les caractéristiques suivantes :

- Point d'ébullition	168°C
- Point d'inflammation	51, 7°C
- Densité	0, 957

La courbe de tension de vapeur est donnée Figure 26. Un mélange de gaz Argon et 10 % en volume d'Hydrogène est utilisé. Ce dernier n'intervient pas fondamentalement dans la réaction ; il a été utilisé pour prévenir toute oxydation du germanium en début de dépôt. Le mélange est divisé en deux parties qui s'écoulent dans le tube de quartz du four, l'une directement et l'autre en traversant un barboteur de TE OS placé dans un bain-marie régulé.

Ce système permet de faire varier la concentration en vapeur de TE OS dans les gaz en faisant varier la température du barboteur, au-dessus de la température ambiante. Le porte-échantillon est placé dans le tube de quartz, en aval du centre du palier de température.

3.2.1 - Etude du débit gazeux et de la position de la plaquette

La vitesse des gaz et leur inertie thermique font que le dépôt se situe en aval du centre " O " du palier de température du four. La plage de meilleure uniformité longitudinale est celle où la vitesse de dépôt passe par un maximum en son centre. Pour un débit croissant jusqu'à 4, 5 l/mn, cette plage se déplace vers l'aval et la vitesse de dépôt augmente. Des débits supérieurs entraînent une diminution de la vitesse de dépôt pouvant s'expliquer par un refroidissement important du tube. Le débit utilisé dans la suite sera de 4, 5 l/mn ; c'est celui qui donne la meilleure efficacité de réaction pour le montage utilisé.

La variation de la vitesse de dépôt en fonction de la position dans le tube est alors donnée Figure 27. Le décalage aval de l'échantillon sera de 12 cm.

3.2.2 - Etude de la concentration des gaz en TE OS

Les conditions de manipulation sont :

- Débit total : 4, 5 l/mn
- Dérivation par le barboteur : 2 l/mn
- Décalage aval de l'échantillon : 12 cm
- Température du four : 650°C
- Température du barboteur variable de 20 à 60°C.

Le graphique Figure 28 donne la vitesse de dépôt obtenu en fonction de la température du barboteur, c'est-à-dire de la concentration en TE OS. Une baisse de rendement de la réaction se manifeste pour des concentrations supérieures à 0, 5 % par un changement de pente de la courbe. A partir de 2 % les dépôts deviennent granuleux et opaques.

Nous utiliserons 1 % de concentration (température barboteur 45°C) ce qui donne une vitesse de dépôt de 0, 4 μ /H.

3.2.3 - Etude de la température du four

Les conditions de manipulation sont celles décrites précédemment avec, de plus :

- Température du barboteur : 45°C
- Température du four variable entre 600 et 700°C.

La vitesse de dépôt en fonction de la température du four est donnée Figure 29. Nous nous sommes fixés une température de 650°C qui donne une vitesse de dépôt suffisante.

3.3 - Propriétés de la silice déposée

Nos dépôts de silice sur germanium présentant des craquelures lorsque leur épaisseur dépasse 1,4 μ . Dans le cas des diodes tunnel où nous n'utilisons qu'une épaisseur totale de 1 μ de silice, nous n'avons jamais constaté cet ennui.

Il est possible d'estimer la densité de cet oxyde en mesurant sa vitesse de dissolution dans le " Petch " (15 Vol. HF 49 % + 10 Vol. HNO₃ 70 % + 300 Vol. H₂O). Nous avons trouvé 9 Å /sec. comparé à 2 Å /sec. pour la silice obtenue en oxygène sec sur silicium à 1100°C.

Il est admis en général que 15 Å /sec. est la limite maximale au-delà de laquelle les dépôts sont poreux ou sous contraintes.

La réalisation de condensateurs plans a permis de déterminer :

- La permittivité relative $\epsilon_r = 3,9 \pm 0,1$
- Le champ critique $E_c = 7 \text{ MV.cm}^{-1}$
- Le facteur de dissipation $D \simeq$ quelques % à 10 KHz

3.4 - Photogravure des couches de silice

Deux opérations de photogravure sont à prévoir :

- Ouverture des creusets de ϕ 15 μ dans la première couche de silice de 0,75 μ d'épaisseur.
- Ouverture des aires d'alliage de ϕ 2 μ dans la deuxième couche de 0,25 μ d'épaisseur.

3.4.1 - Ouverture des creusets

La technique utilisée est classique au laboratoire :

- Nettoyage de la plaquette au trichloréthylène bouillant - 2'
- Etuvage à 180°C - 5'
- Couchage de la résine (AZ 1350 de Shipley) à la tournette
- Cuisson de la résine à 70°C - 20'

- Positionnement du masque et insolation U.V.
- Développement de la résine
- Rinçage à l'eau distillée
- Séchage à l'azote filtré
- Etuvage 30' à 190°C pour durcir la résine
- Gravure chimique par attaque de la silice non protégée au fluorure d'ammonium en solution tampon (6 Vol. FNH_4 40 % + 1 Vol. FH 48 %) en 4'
- Rinçage à l'eau distillée
- Dépouillement de la résine à l'acide nitrique fumant.

La plaquette subit alors le deuxième dépôt de $0,25 \mu$ de silice.

3.4.2 - Ouverture des aires d'alliage

La procédure est la même mais ici il faut ajuster avec précision le temps d'insolation de la résine. En effet, les aires transparentes du masque ont un diamètre de 2μ et l'insolation latérale de la résine par la lumière diffuse n'est plus négligeable.

Nous obtenons les résultats suivants sur la machine d'alignement des masques :

- Pour une exposition de 8'' : il y a sous-insolation, après gravure les trous sont dentelés
 $1,5 < \phi_2 < 2 \mu$.
- Pour une exposition de 10'' : l'insolation est correcte et les trous très peu dentelés
 $1,9 < \phi_2 < 2,7 \mu$.
- Pour une exposition de 12'' : il y a sur insolation ; les trous sont sans dentelure
 $2,5 < \phi_2 < 3,5 \mu$.

La Figure 30 montre une diode après les deux dépôts de silice et les deux photo-gravures ; l'aire ouverte à l'alliage a un diamètre de $2,2 \mu$. Ces résultats ne sont reproductibles que pour ϕ_2 minimum = $2,5 \mu$ et ceci au prix d'un contrôle rigoureux de l'épaisseur de résine déposée et de la vitesse d'attaque du fluorure d'ammonium (température de la solution).

4 - Dépôt d'étain-arsenic

Nous devons réaliser par évaporation sous vide un dépôt d'étain d'épaisseur $0,5 \mu$ (Première partie : 2.4.2) dont la teneur homogène en arsenic est voisine de 5 % (Première partie : 2.2.3). Deux méthodes d'évaporation paraissent utilisables a priori :

- L'évaporation simultanée d'étain et d'arsenic à partir de deux sources distinctes de débit stable.
- L'évaporation monosource dite "flash" consistant à évaporer individuellement un grand nombre de petits grains d'étain contenant 5 % d'arsenic.

Nous allons exposer ces deux méthodes que nous avons expérimentées.

4.1 - Evaporation à partir de deux sources

Le volume de travail du bâti d'évaporation utilisé est représenté Figure 31. Le groupe de pompage est situé sous la platine inférieure ; il se compose d'une pompe primaire rotative et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile.

Les performances de cette dernière ne permettent pas de maintenir un vide meilleur que 10^{-5} Torr en cours d'évaporation.

L'étain et l'arsenic utilisés sont de pureté 6 N. L'étain est sous la forme de granules de taille régulière tandis que l'arsenic se présente en morceaux de taille irrégulière résultant du concassage de blocs.

L'évaporation de l'étain ne pose aucun problème particulier. Par contre, l'arsenic se sublime et sa mauvaise conductibilité thermique crée des tensions internes qui font éclater les morceaux dans le creuset en projetant des particules d'arsenic jusque sur l'échantillon. Pour éviter cet ennui, nous avons muni le creuset d'un chapeau en laine de quartz.

Immédiatement avant utilisation, l'étain est décapé à l'acide chlorhydrique très dilué tandis que l'arsenic est lavé dans une solution aqueuse de chlore afin d'éliminer la couche d'oxyde qui le recouvre.

Nous avons adopté la procédure de dépôt suivante :

- Chargement des sources, mise en place de l'échantillon et établissement du vide.
- Le cache protégeant l'échantillon, mise en chauffe de la source d'arsenic et mesure permanente de son débit massique par la vitesse de dérive en fréquence du quartz 5 MHz.
- Lorsque ce débit est stabilisé, mise en chauffe de la source d'étain et réglage de la puissance de chauffage de manière à obtenir une dérive en fréquence du quartz 20 fois supérieure à ce qu'elle était.
- Ouverture du cache pendant la durée nécessaire à l'obtention d'un dépôt de $0,5 \mu$ d'épaisseur.
- Arrêt de la source d'étain.
- Vérification du débit de la source d'arsenic.
- Arrêt de la source d'arsenic.
- Attente de 15' avant de casser le vide et sortir l'échantillon.

Au cours des manipulations, la stabilisation de la source d'arsenic s'est avérée difficile à réaliser pour les faibles débits exigés (environ $5 \text{ Å}^{\circ} / \text{sec.}$ au niveau de l'échantillon). En effet, le débit varie très rapidement avec la puissance de chauffage du creuset et, de plus, l'ensemble arsenic, creuset et laine de quartz présente une importante inertie thermique. Dans 80 % des manipulations, la source d'arsenic s'était soit éteinte, soit emballée lors de la vérification après évaporation.

Les diodes tunnel que nous avons pu réaliser par l'intermédiaire de cette technique d'évaporation présentent, de plaquette à plaquette, une très forte dispersion sur le courant pic moyen pouvant aller jusqu'à un rapport de 1 à 5.

Cette technique fut donc abandonnée au profit de l'évaporation flash assurant une bien meilleure reproductibilité de la concentration en arsenic des couches déposées.

4.2 - Evaporation monosource dite "flash"

Le matériau à évaporer est de l'étain contenant 5 % en masse d'arsenic. L'évaporation homogène de ce matériau est impossible à réaliser à partir de l'état liquide car l'arsenic est beaucoup plus volatil que l'étain.

- Tension de vapeur de 1 mm de mercure à 1 492°C pour l'étain.
- Tension de vapeur de 760 mm de mercure à 610°C pour l'arsenic.

La seule technique permettant d'obtenir un dépôt macroscopiquement homogène consiste à réduire le matériau en poudre et à l'évaporer grain par grain. Le dépôt sera ainsi constitué d'un grand nombre de couches alternées d'étain et d'arsenic (de l'ordre de 200 dans notre cas).

L'ensemble d'évaporation est représenté à la Figure 32. La poudre d'étain-arsenic est véhiculée par une vis d'Archimède à partir d'un réservoir jusqu'à une gouttière de tantale qui guide les grains vers une barquette de tantale portée à 1 200°C environ. La poudre d'étain-arsenic est obtenue par un limage fin d'un lingot homogène d'étain à 5 % d'arsenic. Nous avons réalisé ce lingot par fusion d'étain et d'arsenic en ampoule de quartz scellée sous vide. L'ampoule est portée à une température de 500°C environ, longuement agitée puis brutalement refroidie par immersion dans l'eau. L'étain à 5 % d'arsenic n'existe en phase liquide qu'au-dessus de 420°C et il est nécessaire de dépasser cette température pour obtenir un mélange homogène dans l'ampoule. La trempe est nécessaire pour figer cette homogénéité car le diagramme de phase As-Sn est tel qu'un refroidissement lent amènerait la séparation des constituants [13].

Nous avons adopté, à l'évaporation, le processus suivant :

- Chargement du réservoir de poudre et mise en place de l'échantillon protégé par le cache mobile.
- Mise en température de la barquette de tantale.
- Mise en mouvement de la vis d'Archimède.
- Lorsque le débit de la poudre est régulier, ouverture du cache et contrôle de la dérive en fréquence du quartz.
- L'épaisseur désirée étant atteinte, fermeture du cache, arrêt de la vis d'Archimède et coupure du chauffage de la barquette.
- Attente de 15' avant de casser le vide et de sortir l'échantillon.

Les dépôts réalisés par cette technique sont d'aspect mat (contrairement à la technique précédente), c'est-à-dire très granuleux. Ceci est vraisemblablement dû au mauvais

rendement de la barquette de tantale en évaporation flash ($\simeq$ vitesse moyenne d'évaporation / puissance thermique rayonnée), ce qui facilite la cristallisation du dépôt.

Les diodes tunnel réalisées par l'intermédiaire de cette évaporation flash montrent une dispersion de plaquette à plaquette de $\pm 15\%$ environ sur le courant de pic moyen. Ce résultat est nettement meilleur que celui obtenu par la technique précédemment décrite. Notons ici que l'imprécision sur l'épaisseur de la couche déposée est de $\simeq 8\%$ due essentiellement à la dérive thermique du quartz qui est trop près de la source.

4.3 - Photogravure des couches d'étain-arsenic

Deux types de photogravures ont été expérimentées sur nos couches d'étain-arsenic :

- La photogravure chimique.
- La photogravure mécanique par sous-masque de résine.

4.3.1 - Photogravure chimique

C'est le processus classique de gravure qui consiste à protéger par de la résine photosensible les parties de la couche devant subsister et à attaquer chimiquement le reste.

Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant la résine AZ 111 (Shipley) et l'attaque par le sulfate cérique (le Cérium a un potentiel d'oxyde-réduction supérieur à ceux de l'étain et l'arsenic). Nous constatons une surgravure importante des motifs sur une distance variant entre 3 et 5 μ selon les manipulations.

Il semble que l'étain-arsenic évaporé présente une grande porosité due vraisemblablement à sa forte granulométrie.

Il n'est donc pas possible, par ce procédé, de définir avec précision les plots d'étain-arsenic de 36 μ de diamètre (Première partie : 2.4.2). C'est pourquoi nous avons étudié un procédé mécanique original pour graver nos dépôts.

4.3.2 - Photogravure mécanique

Le procédé consiste à déposer sur la plaquette et avant l'évaporation une couche de résine photosensible épaisse de plusieurs microns. Par insolation à travers le masque adéquat et développement, nous ôtons la résine des aires où l'étain-arsenic devra rester. L'évaporation étant réalisée, la plaquette est plongée dans l'acétone, ce qui fait gonfler et décoller la résine. La couche n'adhère alors plus sur la plaquette que par les zones où l'étain-arsenic est en contact avec la silice. Une légère pulvérisation d'acétone fournit l'effort mécanique suffisant pour déchirer la couche aux marches de la résine. L'avantage de ce procédé, en dehors de sa simplicité, est que la précision de gravure est excellente parce qu'indépendante de la granulométrie de la couche. La Figure 33 montre la photographie d'un plot de $\emptyset$ 36 μ gravé par la méthode ci-dessus.

On remarquera que ce plot est décalé à l'intérieur du créneau (il s'agit d'une erreur dans la réalisation des masques) et n'est séparé du reste de l'étain-arsenic que par $1,8 \mu$.

Cette technique a été utilisée dans la réalisation de toutes nos diodes.

5 - Alliage

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.2.3 de la Première Partie, les cycles thermiques d'alliage doivent provoquer une longueur de diffusion de l'arsenic bien inférieure à $10 \text{ \AA}$. Ceci nous impose des durées d'alliage inférieures à 100 sec.

D'autre part, il peut être intéressant d'utiliser un phénomène de trempe en fin d'alliage. Cela permet en effet de bloquer, dans la zone recristallisée, une concentration d'arsenic supérieure à la solubilité solide limite correspondant à la température d'alliage utilisée.

Pour ces deux raisons, nous avons choisi l'alliage sur ruban de tantale chauffé par effet Joule. Ce système présente une très faible inertie thermique et son utilisation sous hydrogène permet des vitesses de refroidissement de 40°C/sec .

Les paramètres d'alliage sont :

- La vitesse de montée en température.
- La température de crête T_c et la durée du palier.
- La vitesse de descente en température R ($^\circ\text{C/sec}$).

5.1 - Appareillage

Le montage représenté Figure 34 permet d'étudier l'ensemble de ces paramètres. Le ruban de tantale est large de 45 mm et long de 150 mm. Il peut accueillir une plaquette de 32 mm de diamètre. Un thermocouple est brasé sur le tantale au voisinage immédiat de la plaquette. La température est relevée en fonction du temps sur un enregistreur XY classique.

L'alimentation du ruban est faite par l'intermédiaire du variac circulaire II actionné par un moteur d'asservissement muni d'un réducteur.

Les tensions d'alimentation du moteur V_1 et V_2 sont donc proportionnelles aux vitesses de rotation du variac II en période de montée et de descente respectivement.

V_1 et V_2 permettent ainsi d'ajuster les vitesses de montée et de descente en température. L'ajustement de la température crête désirée s'obtient par déplacement d'un inverseur bi-polaire actionné par la barre d'entraînement vertical du stylet de l'enregistreur.

5.2 - Déroulement d'un cycle thermique

Le variac II étant en début de course, l'interrupteur "Départ du cycle" est fermé. Le variac entre en rotation et la montée en température fixée par V_1 s'effectue. La température crête T_c étant atteinte, l'inverseur bi-polaire bascule et le moteur se trouve alors alimenté par V_2 . La descente en température s'effectue jusqu'à l'arrêt du Variac revenu à sa position initiale.

On remarquera que la température crête ne peut être maintenue avec ce dispositif. Ceci n'a pas d'importance car nous verrons dans les résultats que le maintien de la température crête pendant quelques secondes n'apporte pas de changement si la montée en température n'est pas trop rapide.

La Figure 35 montre un cycle thermique pour diodes rapides.

La Figure 36 est la photo d'une diode après alliage.

6 - Prises de contacts

Le problème des prises de contacts pour l'utilisation des diodes n'a pas été étudié ici dans un but industriel. En effet, nous pensons que le procédé à utiliser doit être collectif comme tout le reste du processus technologique précédent.

A notre connaissance, seuls les systèmes sans boîtier, de croissance de micro-poutres (Beam-Lead) ou d'excroissance de plots (Flip-Chip) peuvent apporter une solution au problème. Ces systèmes nécessitent une mise en oeuvre qui n'est plus du domaine du laboratoire. Aussi, notre système classique de prise de contacts par pattes d'aluminium n'a pour but que de pouvoir monter en boîtier quelques éléments aux fins de mesures.

Immédiatement après l'alliage, les plaquettes sont nettoyées aux solvants (Trichloréthylène et alcool) puis décapées légèrement à l'acide fluorhydrique dilué à 1 % afin de rafraîchir la surface de la silice. Une évaporation d'aluminium de 1 μ d'épaisseur est effectuée sur ces plaquettes chauffées à 150°C environ.

La photogravure est effectuée avec de la résine en couche épaisse (relief de plusieurs microns des gouttes de Sn) et l'aluminium est attaqué par la solution acide phosphorique + éthanol. Les pattes de contact 50 x 70 μ ainsi gravées permettent la soudure de fils d'or par thermocompression ou d'aluminium par ultrasons après soudure à la laque d'argent des puces sur embase (TO 5 - TO 18 ou boîtier plat).

La Figure 37 montre la photo d'une diode après gravure de l'aluminium.

La Figure 38 montre un motif entièrement réalisé.

7 - Procédure de réalisation adoptée

Nous allons résumer brièvement la procédure définitive de réalisation de nos diodes tunnels.

- Matériau de départ : Plaquettes de Ge très dopé au Ga - orientation $\langle 111 \rangle$.
- Rodage mécanique : 20 μ enlevés sur une face à l'émeri de grain ϕ 2 μ .
- Polissage mécanique : 2 μ enlevés à la pâte diamantée sur plateau de feutre.
- Polissage chimique : dissolution de 10 μ environ toujours sur la même face.
- Nettoyage avant dépôt de silice.
- Premier dépôt de silice : 0,75 μ déposés à 650°C en 1 h 55.

- Gravure de ce dépôt : premier masque, ouverture des creuset $\emptyset 15 \mu$ et de l'aire de contact substrat.
- Deuxième dépôt de silice : $0,25 \mu$ déposés à 650°C en 38'.
- Gravure de ce dépôt : deuxième masque, ouverture des trous $\emptyset 2 \mu$ et de l'aire de contact substrat.
- Réalisation du sous-masque de résine épaisse : troisième masque, définition des plots $\emptyset 36 \mu$.
- Dépôt par évaporation sous vide d'étain à 5 % d'arsenic.
- Gravure mécanique de ce dépôt par pulvérisation d'acétone.
- Cycle thermique d'alliage.
- Dépôt par évaporation sous vide d'aluminium.
- Gravure de l'aluminium.
- Découpe des plaquettes en puces et montage sur embases ou boîtiers plats.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Etude des paramètres de fabrication

Sur l'ensemble du processus de fabrication défini en Deuxième Partie, nous distinguons deux types de paramètres :

- Les paramètres de traitement ; c'est-à-dire ceux de l'alliage.
- Les paramètres physiques tels que :

- . l'épaisseur des couches déposées,
- . le diamètre des différentes ouvertures,
- . la concentration en gallium du substrat,
- . la concentration en arsenic de l'étain.

Nous allons en étudier successivement l'importance.

1.1 - Paramètres d'alliage

Comme nous l'avons vu précédemment (Deuxième partie : 5), les trois paramètres d'un cycle thermique d'alliage sont :

- La vitesse moyenne de montée en température,
- La température crête T_c ,
- La vitesse moyenne de descente en température R.

1.1.1 - Vitesse de montée en température

C'est au cours de la montée en température que les plots d'étain-arsenic fondent et dissolvent du germanium. Apparemment, la vitesse moyenne de montée n'influe pas sur ce phénomène qui se produit pratiquement sans inertie vue les faibles masses mises en jeu.

Sur notre banc d'alliage, la température mesurée est celle du ruban chauffant et non directement celle de la plaquette de germanium (Deuxième partie - Figure 34). Nous

avons intérêt à ce que l'écart entre ces deux températures soit faible afin de limiter la dispersion sur les températures réelles de crête des plaquettes. En effet, les plaquettes sont issues de lots différents et présentent des dispersions dimensionnelles importantes qui font varier leur inertie thermique d'une façon non négligeable, compte tenu de la sensibilité des courants pic à la température crête.

Afin de définir cette vitesse moyenne de montée en température, nous avons allié trois plaquettes identiques ayant subi ensemble les dépôts et les gravures. Dans chacun des alliages, nous avons effectué un cycle thermique pointu de $T_c = 450^\circ\text{C}$ et $R = 40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$, la vitesse de montée en température étant variable. Nous avons observé les résultats suivants sur le courant moyen de pic :

- <u>Plaquette n° 1</u>	- Vitesse de montée $10^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$	- $\bar{I}_p = 2,1 \text{ mA}$
- <u>Plaquette n° 2</u>	- Vitesse de montée $40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$	- $\bar{I}_p = 2,3 \text{ mA}$
- <u>Plaquette n° 3</u>	- Vitesse de montée $55^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$	- $\bar{I}_p = 3,1 \text{ mA}$

Il résulte de ceci que la température réelle d'alliage est nettement plus faible que celle mesurée pour des vitesses de montée supérieures à $40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$ (d'après l'étude de la température crête). Dans tous les alliages faisant l'objet des études suivantes, nous avons utilisé une vitesse de montée de $40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$.

1.1.2 - Température de crête T_c

Le choix de la durée de maintien de la température crête est à lier au problème précédent. Si la montée en température est suffisamment lente, il ne sera pas utile de maintenir T_c très longtemps. Pour préciser cette notion, nous avons allié trois échantillons identiques découpés dans une même plaquette. Dans chacun des alliages nous avons effectué un cycle thermique de température crête $T_c = 450^\circ\text{C}$, de durée variable et de vitesse de refroidissement $R = 40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$.

Nous observons les résultats suivants sur le courant moyen de pic de chaque échantillon :

- <u>Echantillon n° 1</u>	- Durée de maintien de $T_c = 0 \text{ sec.}$	- $\bar{I}_p = 2,20 \text{ mA}$
- <u>Echantillon n° 2</u>	- Durée de maintien de $T_c = 3 \text{ sec.}$	- $\bar{I}_p = 1,91 \text{ mA}$
- <u>Echantillon n° 3</u>	- Durée de maintien de $T_c = 10 \text{ sec.}$	- $\bar{I}_p = 1,89 \text{ mA}$

Ceci montre que la température de crête réelle de l'échantillon n'est que peu éloignée de la température visée dans un cycle pointu (écart de $- 8^\circ\text{C}$ environ d'après la Figure 39). Aussi n'utiliserons-nous dans la suite que des cycles pointus dans un but de simplification pratique.

Nous voyons également que le maintien de 3 à 10 sec. n'affecte pas le courant pic, ce qui signifie que le phénomène de diffusion parasite de l'arsenic n'intervient pas dans nos cycles thermiques (Première partie : 2.2.3.2).

Dans le cadre des cycles pointus, nous avons étudié l'influence de la température crête sur la densité de courant pic des diodes en effectuant les manipulations ci-dessous :

Plusieurs plaquettes de germanium p^+ dopé au gallium avec $4 \text{ à } 5,10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ suivent la procédure de réalisation (Deuxième partie : 7) jusqu'à la gravure de l'étain-arsenic incluse. Elles sont ensuite découpées en échantillons carrés de 6 mm de côté comportant chacun 30 motifs, c'est-à-dire 480 diodes.

Chaque échantillon est allié selon un cycle thermique pointu avec $R = 40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$ et T_c compris entre 400 et 520°C . Après alliage, les caractéristiques $I = f(V)$ de 100 diodes par échantillon sont examinées afin de déterminer le courant moyen de pic $\bar{I}_p$ et le rapport moyen du courant de pic au courant de vallée $= \bar{I}_p / \bar{I}_v$. Les Figures 39 et 40 donnent l'ensemble des résultats sur ces deux grandeurs.

Pour $T_c < 415^\circ\text{C}$, nous voyons que $\bar{I}_p / \bar{I}_v$ décroît très rapidement avec la température. Ceci est vraisemblablement dû à la présence de trous dans la zone recristallisée qui est alors trop mince. Il s'ensuit une forte conductance en parallèle sur les diodes.

Pour $415^\circ\text{C} < T_c < 520^\circ\text{C}$, $\bar{I}_p / \bar{I}_v$ est toujours supérieur à 7 avec une valeur maximale supérieure à 10 vers les basses températures.

Le courant I_p décroît très rapidement quand T_c croît alors que l'aire des jonctions réalisées augmente. Il s'ensuit une chute très rapide de la densité de courant pic en fonction de T_c .

Dans le but d'évaluer J_p , nous avons révélé les sections des jonctions par attaque de l'étain à l'acide chlorhydrique dilué. Nous avons trouvé un diamètre moyen des diodes évoluant entre 5μ pour $T_c = 420^\circ\text{C}$ et $5,8 \mu$ pour $T_c = 520^\circ\text{C}$ ($\phi = 3 \mu$ pour ces manipulations). L'expression de l'aire d'une jonction, donnée en première partie - 2.4.2., nous permet de tracer $J_p = f(T_c)$, figure 41. Notons ici l'aire minimale de jonction, réalisée à 420°C : $A = 35 \mu^2$.

Une chute aussi rapide de J_p ne peut être attribuée à la diffusion parasite de l'arsenic car nos cycles thermiques sont trop brefs (voir 1.1.2). L'hypothèse la plus vraisemblable est de relier la chute de J_p à une baisse de dopage de la zone recristallisée dans le cas des alliages trempés [21]. Ce phénomène peut s'expliquer de la façon suivante :

Lorsque T_c croît, la concentration de germanium dissous dans la phase liquide de l'alliage croît tandis que le rapport de la concentration d'arsenic à la concentration de germanium dissous diminue. Comme nous utilisons ici des vitesses de refroidissement élevées (effet de trempe), nous pouvons admettre que ce rapport détermine la concentration d'arsenic de la zone recristallisée pour des conditions de trempe fixées. Un argument en faveur de cette affirmation est la corrélation que l'on peut établir entre la variation de la masse de germanium dissous et la variation du dopage N_D obtenu dans la zone recristallisée.

A partir de nos valeurs de J_p et de la courbe théorique de KANE (Figure 7), nous pouvons déterminer $n^* = f(T_c)$ et par suite, $N_D = f(T_c)$ puisque $N_A = 4,5.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ dans notre cas.

D'autre part, le diagramme de phase Sn - Ge (Figure 13) nous donne une concentration " x_c " en masse de germanium dissous en fonction de T_c . Le tableau ci-dessous donne ces grandeurs pour $T_c = 420^\circ\text{C}$ et 520°C .

T_c $^\circ\text{C}$	n^* $10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$	N_D $10^{19} \text{ at. cm}^{-3}$	x en %.
420	2, 2	4, 5	3, 75
520	1, 6	2, 5	7, 5

Nous voyons que le fait de passer de 420 à 520°C pour T_c entraîne un doublement de la concentration de Ge dissous tandis que la concentration de la zone recristallisée est divisée par 1,8.

1.1.3 - Vitesse de descente en température R

L'influence de ce paramètre sur la densité de courant pic a été montrée en alliant une série d'échantillons de 480 diodes chacun dans les conditions suivantes : $T_c = 450^\circ\text{C}$ R variable entre 10 et $40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$.

Sur chaque échantillon, nous mesurons I_p sur 100 diodes et $\bar{I}_p$ et J_p sont donnés sur le graphique, Figure 42 (le diamètre moyen mesuré des jonctions est de $5,4 \mu$).

Nous pouvons interpréter l'allure de la courbe de la façon suivante :

- Pour les faibles vitesses de refroidissement, la concentration en arsenic dans la couche recristallisée tend vraisemblablement vers une solubilité fixée par la concentration en arsenic de la phase liquide et le coefficient de ségrégation de l'arsenic.
- Pour les vitesses élevées, le phénomène de trempe intervient et tend à figer une concentration en arsenic supérieure à la solubilité limite (phénomène appelé "surdopage" par certains auteurs). Cette concentration est alors fixée par le rapport de la concentration en arsenic à la concentration en germanium de la phase liquide et par l'efficacité de la trempe.

On remarquera que $40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$ de refroidissement ne donne pas l'effet de trempe maximal car la courbe ne présente pas encore d'inflexion. Il serait intéressant d'explorer des vitesses plus élevées en utilisant un refroidissement forcé de l'échantillon. Nous n'avons pas pu mettre en oeuvre cette technique dans notre installation d'alliage.

1.2 - Autres paramètres de fabrication

1.2.1 - Epaisseur du film d'étain-arsenic

A température d'alliage fixe, ce paramètre permet de moduler le volume de germanium dissous, c'est-à-dire l'aire de la jonction réalisée. Nous avons utilisé des dépôts de $0,5 \mu$ d'épaisseur dans les manipulations précédentes ; des essais avec $0,3 \mu$ ont montré que la température crête minimale nécessaire à l'obtention d'une diode tunnel est de $490-500^\circ\text{C}$.

Les densités de courant pic obtenues sont alors voisines de $1\,800 \text{ A.cm}^{-2}$ et l'aire des jonctions est d'environ $37 \mu^2$ ($I_p / I_v \simeq 7$).

Par contre, l'utilisation de couches étain-arsenic de $0,8 \mu$ d'épaisseur permet de réaliser des diodes tunnel dès $380-390^\circ\text{C}$. Dans ce cas les densités de courant pic sont de $17.10^3 \text{ A.cm}^{-2}$ environ et l'aire des jonctions de $34 \mu^2$. Pour cette épaisseur, la goutte d'étain formée par alliage déborde largement le creuset.

Dans toutes les manipulations réalisées, l'ouverture dans la silice a un diamètre $\phi_2 = 3 \mu$ et quelle que soit l'épaisseur étain-arsenic utilisée, nous trouvons toujours une aire minimale de jonction de 34 à $37 \mu^2$. Cette constatation nous conduit à dire qu'il est nécessaire de dissoudre un volume minimal de germanium afin de pouvoir créer une couche recristallisée suffisamment épaisse. C'est-à-dire que lors de la trempe une importante partie de ce germanium doit se déposer au contact de la silice, au-dessus de la surface initiale de la plaque.

Nous avons mesuré $\phi_j = 5 \mu$ pour ces jonctions ce qui donne $x = 1 \mu$ et par suite, $V_{\text{Ge min.}} = 20 \mu^3$ (Première partie : 2.4.2).

Nous constatons, pour un film d'étain-arsenic de $0,8 \mu$, une densité de courant pic maximale élevée de $17.10^3 \text{ A.cm}^{-2}$ obtenue à $380-390^\circ\text{C}$ contre $11.10^3 \text{ A.cm}^{-2}$ à 420°C pour $0,5 \mu$. Le fait d'utiliser plus d'étain pour dissoudre le même volume de germanium ($V_{\text{Ge min.}}$) entraîne une concentration moindre en germanium dans la phase liquide de l'alliage d'où une température plus basse et une concentration en arsenic de la couche recristallisée plus élevée comme nous l'avons vu précédemment (1.1.2).

1.2.2 - Diamètre ϕ_2 de l'ouverture limitant l'alliage

Dans toutes les manipulations exposées jusqu'à maintenant ϕ_2 a la valeur de 3μ ce qui correspond à une opération de photogravure effectuée sans précaution spéciale. Dans le but de voir l'influence de ϕ_2 sur l'aire des jonctions, nous avons effectué le cycle de manipulations suivantes :

Une plaquette de germanium p^+ dopé à $4,5.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ est coupée en deux parties qui suivent simultanément le processus de fabrication jusqu'au dépôt de la deuxième couche de silice inclus.

La photogravure des ouvertures de diamètre ϕ_2 est réalisée comme précédemment sur la première demi-plaquette tandis que la deuxième subit une légère sous insolation.

Le résultat de cette opération est que seulement 60 % des ouvertures sont réalisées et que leur diamètre moyen est $\phi_2 = 1,8 \mu$.

Les deux demi-plaquettes reçoivent alors le dépôt d'étain-arsenic normal au cours d'une même manipulation. Elles sont ensuite alliées ensemble à $T_c = 420^\circ\text{C}$, $R = 40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$. Les résultats observés sont les suivants :

	ϕ_2	$\bar{I}_p$	ϕ_j	A
1ère demi-plaquette	3 μ	4 mA	5 μ	35 μ^2
2ème demi-plaquette	1,8 μ	3,7 mA	4,4 μ	33 μ^2

Nous constatons que les courants de pic sont dans le rapport des aires de jonction. Il peut paraître étonnant, à priori, que le fait de diminuer ϕ_2 de 3 à 1,8 μ (diminution de surface de 72 %) n'entraîne qu'une réduction de 7,5 % de $\bar{I}_p$ et de A. Ceci est dû au fait que V_{Ge} , volume de germanium dissous, est le même dans les deux cas. Ainsi, en réduisant ϕ_2 de 3 à 1,8 μ nous diminuons ϕ_j de 5 à 4,4 μ mais nous augmentons la pénétration x du front d'alliage de 1 à 1,3 μ et la surface latérale du cylindre allié s'en trouve augmentée, ce qui compense partiellement l'effet de la diminution de ϕ_j .

Nous voyons également que les variations de ϕ_2 au cours de différentes fabrications n'entraîneront que très peu de dispersions sur $\bar{I}_p$.

1.2.3 - Concentration en gallium du substrat

En sus de nos plaquettes dopées de $4 \text{ à } 5.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$, nous disposons de quelques unités dopées de $8 \text{ à } 9.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$. Dans le but de comparer ces deux dopages, nous avons appliqué le processus de fabrication simultanément à une plaquette de chaque lot, l'alliage étant réalisé à $T_c = 420^\circ\text{C}$ et $R = 40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$. Les résultats obtenus sont les suivants :

	N_A (at. cm ⁻³)	N_D (at. cm ⁻³)	n^* (at. cm ⁻³)	$\bar{I}_p$ (mA)	$\bar{J}_p$ (A. cm ⁻²)
1ère plaquette	$4,5.10^{19}$	$4,5.10^{19}$	$2,25.10^{19}$	4,9	12.10^3
2ème plaquette	$8,5.10^{19}$	$4,5.10^{19}$	$2,95.10^{19}$	13	32.10^3

Dans les deux cas, la zone recristallisée a la même concentration en arsenic N_D déterminée en 1.1.2. La courbe théorique de KANE (Figure 7) donne $J_p = 29.10^3 \text{ A.cm}^{-2}$ pour $n^* = 3.10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$ au voisinage de 0°K ce qui correspond à environ $35.10^3 \text{ A.cm}^{-2}$ à 300°K (Figure 8), valeur avec laquelle nous sommes en bon accord.

1.2.4 - Concentration en arsenic du film d'étain

Nous avons vu que l'effet de trempe (1.1.2 et 1.1.3) permet d'obtenir un surdopage en arsenic de la couche recristallisée par rapport à la solubilité limite. Les concentrations en donneurs obtenues varient comme le rapport de la concentration en arsenic du film à la concentration en germanium de la phase liquide apparaissant en cours d'alliage.

Il semblerait donc intéressant d'augmenter la concentration en arsenic de nos couches d'étain pour augmenter N_D . Les travaux de DAVIS [21] ont montré que l'augmentation de la concentration d'arsenic dans les métaux alliant n'apporte plus d'augmentation de dopage des couches recristallisées à partir de 2-3 %. Tout se passe comme s'il existait dans l'étain une concentration maximale d'arsenic utilisable pour le dopage. Ceci est d'ailleurs confirmé par les alliages de billes d'étain à 2 % d'arsenic qui permettent d'obtenir des J_p identiques aux nôtres [7].

Il est donc inutile d'accroître la proportion d'arsenic de nos dépôts ; nous pourrions même essayer de la ramener à 2 % avec l'espoir d'améliorer la cristallinité des couches recristallisées (réduire la densité de précipités d'arsenic). Cette dernière possibilité n'a pas été exploitée car nos diodes présentent des rapports I_p / I_v toujours supérieurs à 7 (courant de vallée suffisamment faible).

1.3 - Conclusions

L'étude des paramètres de fabrication a montré les faits suivants :

- La densité de courant pic est très sensible à la température crête d'alliage.
- L'effet de trempe permet de "surdoper" les couches recristallisées comme le signale DAVIS [21].
- L'aire des jonctions est définie par le volume d'étain, la température crête et dans une bien moindre mesure par l'aire de l'ouverture de diamètre ϕ_2 .
- La concentration en gallium du substrat permet de moduler la densité de courant pic en bon accord avec les travaux théoriques de KANE [6].

Les caractéristiques des diodes que nous pouvons fabriquer sont :

- Densité de courant pic : $2.10^3 \leq J_p \leq 32.10^3 \text{ A.cm}^{-2}$.
- Aire de jonction minimale réalisée : $34 \mu^2$.
- Aire de jonction maximale réalisée : $53 \mu^2$.

- Courant de pic minimal, pour $I_p / I_v > 7$: 0,9 mA .
- I_p / I_v maximum supérieur à 10 pour les grandes densités de courant pic.

L'avant-projet de diode établi en Première partie, à partir des résultats pratiques de MEYERHOFER [7] sur les alliages de billes s'est trouvé réalisé en ce qui concerne le courant pic et la densité de courant pic ($I_p = 2$ mA, $J_p = 5.10^3$ A.cm⁻² pour $T_c = 450^\circ\text{C}$ avec $R = 40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$).

2 - Etude des rendements et des dispersions

2.1 - Rendements

Nous n'allons considérer ici que le rendement en diodes sur les plaquettes parvenues sans ennui en bout de procédure. Les ennuis essentiels sont d'ordre accidentel :

- Panne de four en cours de dépôt de silice.
- Hygrométrie trop élevée en salle de photogravure (mauvaise adhérence des résines).
- Instabilité de fréquence du quartz au cours de l'évaporation d'étain-arsenic.

Ne seront considérées comme correctes que les diodes ayant les caractéristiques suivantes :

- $V_p < 100$ mV
- $I_p / I_v > 6$
- $V_i > 500$ mV (Figure 1)

Le rendement η est établi par échantillonnage de 200 diodes réparties sur toute la surface de chaque plaquette. Les résultats sont donnés en fonction de la température crête d'alliage, Figure 43.

Comme nous l'avons vu précédemment, les couches recristallisées sont trop minces pour $T_c < 420^\circ\text{C}$ et le rendement est désastreux.

Entre 420 et 520°C le rendement est correct quoique présentant une légère chute vers les températures élevées.

A partir de l'analyse des résultats électriques et visuels, nous faisons les constatations suivantes :

- De 5 à 8 % des alliages sont inexistantes par manque de l'ouverture de diamètre ϕ_2 . Après examen du masque photographique correspondant, il semble que certaines zones soient moins contrastées et ne permettent pas une insolation correcte de la résine photosensible.
- Certains alliages présentent l'anomalie suivante :

Lors de la montée en température, l'étain ne se rassemble pas en une seule goutte et une grande partie reste à l'extérieur du creuset et ne participe pas à l'alliage. La diode formée présente alors un très mauvais rapport I_p / I_v (couche recristallisée trop mince) et un I_p réduit.

Ces alliages ne sont présents que dans la proportion de 1 à 2 % pour $T_c = 420^\circ\text{C}$ mais de 10 à 15 % pour $T_c = 520^\circ\text{C}$, ce qui entraîne la chute de rendement constatée ci-dessus. Il semble que certains points de forte adhérence sous le plot d'étain-arsenic favorisent la formation de plusieurs gouttes par action des tensions superficielles à haute température. Une solution permettant de limiter ce phénomène serait l'utilisation de plots d'étain-arsenic de diamètre plus faible et d'épaisseur plus grande.

2.2 - Dispersions

Les grandeurs caractéristiques de la courbe $I = f(v)$ d'une diode tunnel sont : V_p , V_v , V_i et I_p , I_p / I_v (Figure 1). En général, lorsque I_p / I_v est suffisamment élevé (> 6) les trois tensions précédentes ont des valeurs correctes si la résistance série de la diode est assez faible. Pour les diodes de I_p compris entre 1 et 10 mA, nous n'avons constaté la présence d'une résistance série notable que sur une plaquette où l'évaporation d'aluminium a été faite dans de mauvaises conditions (Vide $\simeq 10^{-3}$ Torr en cours d'évaporation).

Les diodes réalisées sur du germanium dopé à $N_A = 4$ à $5,10^{19}$ at.cm $^{-3}$ ont $60 < V_p < 70$ mV. Pour les dopages de $8-9,10^{19}$ at.cm $^{-3}$ V_p est un peu plus élevé $80 < V_p < 90$ mV. Ces valeurs sont en bon accord avec les n^* déterminés dans ces deux cas (respectivement 2,3 et $3,10^{19}$ at.cm $^{-3}$ - Figure 9).

La tension de vallée V_v est toujours comprise dans la gamme 350-400 mV.

La tension isohypse V_i est toujours comprise dans la gamme 500-550 mV.

La photo, Figure 44, montre la caractéristique d'une diode $I_p = 5$ mA sur substrat dopé à $5,10^{19}$ at.cm $^{-3}$, alliée à 420°C .

I_p est la grandeur sur laquelle une précision maximale est requise pour les utilisations en circuiterie impulsionnelle (typiquement des valeurs de I_p à $\pm 5\%$ sont exigées).

Ceci nous entraîne à étudier finement la dispersion de I_p sur une plaquette et d'une plaquette à une autre.

Sur un échantillon dopé à $N_A = 4,5,10^{19}$ at.cm $^{-3}$ et allié à $T_c = 450^\circ\text{C}$, $R = 40^\circ\text{C}.\text{sec}^{-1}$ comportant 1 920 diodes dont 1 500 environ sont correctes, nous avons relevé la valeur du courant pic pour 400 éléments répartis sur toute la surface. Le spectre de I_p est donné Figure 45 sur l'ensemble des diodes correctes.

Nous voyons que 60 % des diodes ont le même I_p à $\pm 6,5\%$.

Nous voyons que 90 % des diodes ont le même I_p à $\pm 11\%$.

Sur une plaquette, les courants de pic ont donc une faible dispersion.

D'une plaquette à l'autre, nous constatons également des dispersions sur $\bar{I}_p$; la fourchette obtenue est de $\pm 15\%$.

D'un point de vue global, 90 % des diodes correctes réalisées dans les mêmes conditions, ont le même I_p à $\pm 25\%$.

Les causes principales de dispersion sur $\bar{I}_p$ de plaquette à plaquette sont :

- Les fluctuations de dopage qui ont une grande action sur J_p (Figure 7).
- L'imprécision sur l'épaisseur des couches d'étain-arsenic qui est de l'ordre de 8 % pour le système à quartz que nous utilisons.

Un contrôle initial précis des plaquettes et l'utilisation d'un ensemble de contrôle de dépôts plus performant doit permettre une réduction notable de cette dispersion.

La dispersion sur I_p / I_v est faible, 90 % des diodes ayant un rapport supérieur à 6 ont le même rapport à ± 10 %. Cette dispersion est pratiquement indépendante des conditions d'alliage.

3 - Dérives de I_p en température

Dans le but de comparer nos diodes à celles de MEYERHOFER [7], (voir Figure 8) nous avons effectué des mesures de dérive en température de I_p entre - 200°C et + 25°C.

Les résultats sont donnés pour les alliages sur substrat dopé à $4,5.10^{19}$ at.cm⁻³ pour $T_c = 450^\circ\text{C}$ et $T_c = 420^\circ\text{C}$ et $8,5.10^{19}$ at.cm⁻³ pour $T_c = 420^\circ\text{C}$.

Sur le graphique, Figure 46, nous voyons que les diodes réalisées avec $N_A = 4,5.10^{19}$ at.cm⁻³ correspondent à $n^* < 2,5.10^{19}$ at.cm⁻³ sur la courbe Figure 8.

Ceci est en bon accord avec nos résultats de 1.1.2 :

$$\begin{array}{ll} T_c = 420^\circ\text{C} & n^* = 2,25.10^{19} \text{ at.cm}^{-3} \\ T_c = 450^\circ\text{C} & n^* = 1,8.10^{19} \text{ at.cm}^{-3} \end{array}$$

Pour les diodes réalisées à 420°C avec $N_A = 8,5.10^{19}$ at.cm⁻³ nous sommes dans la zone de concentrations où les actions des deux phénomènes à l'origine de la dérive se compensent partiellement (Première partie : 1.3.2). Cette zone est située autour de $n^* = 2,5.10^{19}$ at.cm⁻³ et la valeur de $n^* = 3.10^{19}$ que nous avons trouvé en 1.2.3 paraît un peu élevée.

4 - Mesures de temps de commutation τ

Sur quelques éléments montés en boîtiers TO-5, nous avons mesuré le temps de commutation à courant constant " τ " (Première partie : 1.3.4) et avec un faible dépassement de courant de pic par l'impulsion de commande.

Le montage de mesure est donné Figure 47. Nous obtenons les résultats suivants :

Substrat N_A en 10^{19} at. cm^{-3}	Alliage		n^* 10^{19} at. cm^{-3}	I_p mA	τ ns
	T_c $^{\circ}C$	R $^{\circ}C. sec^{-1}$			
4, 5	450	40	1, 8	2, 5	1, 6
4, 5	420	40	2, 25	4	0, 9
8, 5	420	40	3	13	0, 6

Dans le dernier cas, nous sommes gênés par des réflexions parasites et nous avons dû réduire au minimum la longueur des fils du boîtier.

A partir de ces valeurs de τ nous pouvons calculer les I_p / C_v correspondants (Première partie : 1.3.4). Le graphique de la Figure 48 donne I_p / C_v en fonction de n^* pour les trois cas ci-dessus. La courbe en pointillés représente la moyenne des résultats de MEYERHOFER (Figure 11). Les points à $n^* = 1,8$ et $2,25.10^{19}$ at. cm^{-3} sont en bon accord avec ces résultats ; par contre, pour $n^* = 3.10^{19}$ at. cm^{-3} nous devrions obtenir τ bien inférieur à 0,5 ns. De même qu'au paragraphe précédent, cette valeur de n^* nous semble un peu élevée ; d'autre part, la mesure de $\tau = 0,6$ ns est entachée d'une erreur notable à cause du boîtier TO-5 utilisé.

5 - Conclusions

La technologie plane étudiée permet, sur germanium monocristallin, la réalisation collective de diodes tunnel à faible courant de pic dans la gamme 0,9 à 15 mA et cela avec des rapports I_p / I_v supérieurs à 6 et pouvant dépasser 10.

La rapidité maximale obtenue est $\tau = 0,6$ ns dans une zone de dopage assurant un minimum de dérive thermique du courant de pic.

Les rendements obtenus, supérieurs à 80 % conviennent parfaitement à une réalisation industrielle. Les dispersions sur I_p , actuellement de ± 25 % pour 90 % des diodes peuvent être réduites par des contrôles plus précis du dopage des substrats et de l'épaisseur des couches d'étain-arsenic. D'autre part, il est toujours possible d'ajuster le courant de pic moyen trop élevé d'une plaque par un recuit à basse température (diffusion de l'arsenic).

Les difficultés essentielles que nous avons rencontrées se situent à trois niveaux :

- Photogravure dans la silice d'ouverture d'alliage de diamètre minimal.
- Dépôt de la couche d'étain-arsenic.
- Photogravure de cette dernière couche.

Nous avons pu graver dans la silice des ouvertures d'alliage de diamètre aussi faible que $1,6 \mu$ mais la dimension minimale reproductible avec nos masques est $2,5 \mu$. De grandes précautions sont cependant requises pour contrôler l'épaisseur de la résine photosensible déposée sur la plaque et pour maîtriser la vitesse de gravure de la silice.

L'obtention d'une couche d'étain-arsenic homogène nous a contraints d'utiliser la technique d'évaporation flash dont la mise en oeuvre ne fut pas immédiate. Nous n'avons pu maîtriser l'épaisseur de nos couches à mieux que 8 % en grande partie à cause de l'exigüité de l'espace source-substrat et source-quartz de notre évaporateur.

La forte granulométrie de nos couches d'étain-arsenic nous a conduits à utiliser la photogravure mécanique par un procédé original qui a permis de définir des dimensions inférieures à 2μ .

Nous voyons deux améliorations possibles de notre technologie, l'une dans le principe et l'autre dans la réalisation.

Une première amélioration pourrait porter sur la réduction du volume minimum de germanium qu'il est nécessaire de dissoudre ($V_{Ge \text{ min.}}$) pour réaliser une diode tunnel de rapport $I_p / I_v > 6$. Nous pourrions ainsi réaliser des aires de jonctions inférieures à la limite actuelle de $34 \mu^2$ (Troisième partie : 1.2.1). Le seul moyen de diminuer $V_{Ge \text{ min.}}$ est d'apporter du germanium par la couche d'étain-arsenic. Ce germanium se recristallisera lors de la descente en température du cycle thermique d'alliage.

Par exemple, $V_{Ge \text{ min.}}$ étant de $20 \mu^3$, un dépôt d'étain contenant 5 % d'arsenic et 4 % de germanium donnerait à la recristallisation $20 \mu^3$ de germanium. Il ne serait donc pas nécessaire de dissoudre du germanium sur la plaquette. L'aire des jonctions serait ainsi définie par l'aire de l'ouverture de diamètre ϕ_2 ; c'est-à-dire que l'aire minimale réalisable serait voisine de $3 \mu^2$.

La seconde amélioration consisterait à utiliser la silice déposée, soit par oxydation du silane en phase gazeuse, soit par évaporation à partir d'un canon à électrons. Ces deux techniques, plus récentes, donnant des dépôts plus purs et plus résiliants que l'oxydation du tétraéth-oxyasilane.

Le problème restant à résoudre, dans notre technologie, est celui de la présentation des diodes. L'utilisation de boîtiers est toujours délicate, surtout pour les diodes rapides de faible courant pic à cause des self-inductances et capacités parasites apportées. L'électronique rapide faisant presque toujours appel à la micro-électronique hybride, la meilleure solution est de ne pas utiliser de boîtier, ce qui est possible car nos jonctions sont passivées par la silice et mécaniquement robustes.

Le système d'interconnexions paraissant le mieux adapté à nos éléments est la croissance de micro-poutres d'or ou d'aluminium (beam-lead attachments) qui a l'avantage d'être un processus collectif. Typiquement, les diodes pourraient se présenter sous la forme de puces de dimensions $200 \times 300 \mu$ munies de deux poutres de 100μ de longueur, 80μ de largeur et 40μ d'épaisseur. Cette présentation étant directement utilisable dans les montages hybrides.

Les applications des diodes tunnel réalisées par technique plane sont d'abord celles de toutes les diodes tunnel à faible et moyen courant de pic.

Un intérêt supplémentaire de notre technologie est de permettre aisément la réalisation de bandes de diodes tunnel identiques ayant une électrode commune. Ces bandes trouvant tout leur intérêt dans la constitution d'échelles de comptage rapide en technique hybride.

Enfin, une autre possibilité est la réalisation de matrices de diodes tunnel pouvant servir de bases à certains types de mémoires.

REFERENCES

- [1] L. ESAKI
 Phys. Rev., 109, 603 (1958).

- [2] PRZYBYLSKI
 Coll. Int. Disp. Semi-Cond., Edition Chiron, 1, 410 (1961).

- [3] C. HAAS
 Phys. Rev., 125, 1965 (1962).

- [4] J.I. PANKOVE, P. AIGRAIN
 Phys. Rev., 126, 956 (1962).

- [5] M.J. HAMPSHIRE, G.T. WRIGHT
 Brit. J. Appl. Phys., 15, 1331 (1964).

- [6] E.O. KANE
 J. Appl. Phys. 32, 83 (1961).

- [7] D. MEYERHOFER
 Phys. Rev., 126, 1329 (1962).

- [8] L.V. KELDYSH
 Soviet Phys. JETP, 6 (33), 763 (1958).

- [9] P.J. PRINCE
 IBM Jour., 3, 364 (1959).

- [10] C.W. BATES
 Phys. Rev., 121 1070 (1961).

- [11] S.G. KALASHNIKOV
Soviet Phys. Tech. J., 2, 1789 (1957).
- [12] H.P. KLEINKNECHT
Solid State Elect., 2, 133 (1961).
- [13] W.G. SPITZER, F.A. TRUMBORE
J. Appl. Phys., 32, 1822 (1961).
- [14] G.W. REUTLINGER
Communication privée. Bell Labs.
- [15] HANSEN
Constitution of binary alloys - Mc Graw Hill, 180-182.
- [16] TRUMBORE, PERBANSKY
J. Phys. Chem. Sol., 11, 239 (1959).
- [17] M.A. LEE
Solid State Elec., 1, 194 (1960).
- [18] TRUMBORE
Bell Syst. Tech. J., 39, 205 (1960).
- [19] C.D. THURMOND
J. Chem. Phys., 25, 799 (1956).
- [20] W.C. DUNLAP
Phys. Rev., 94, 1531 (1954).
- [21] DAVIS GIBBONS
Solid State Elec., 10, 461 (1967).
- [22] SESCOSEM
Communication privée.
- [23] E.L. JORDAN
J. Elect. Chem. Soc., 108, 478 (1961).

- [24] I/ FRANKE
Document de travail PCM 72 - CNET (1963).
- [25] W.A. PLISKIN
Toronto Meeting of the Elect. Chem. Soc. Abst. n° 76 - Mai 1964.
- [26] J. KLERER
J. Elect. Chem. Soc., 112, 503 (1965).

Manuscrit reçu le 27 août 1973

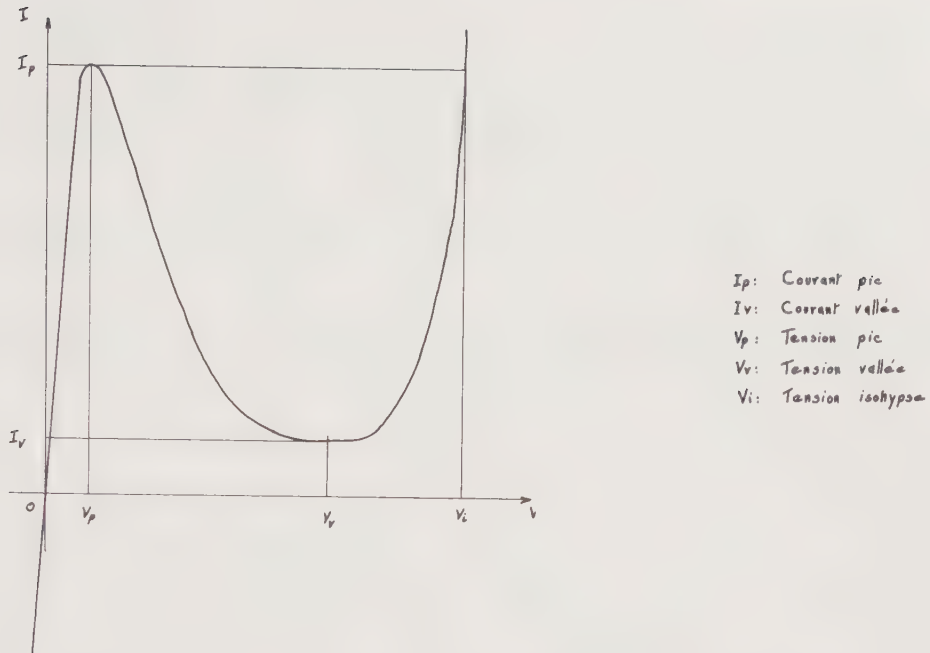


Figure 1 - Caractéristiques courant-tension d'une diode-tunnel.

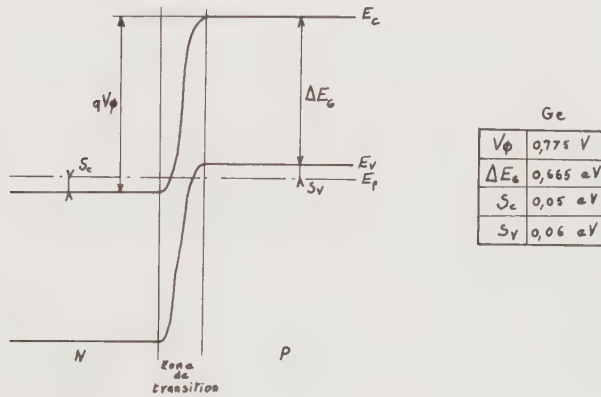
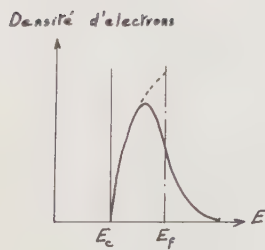
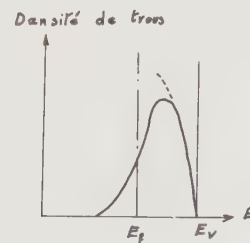


Figure 2 - Schéma de bandes d'une jonction tunnel.

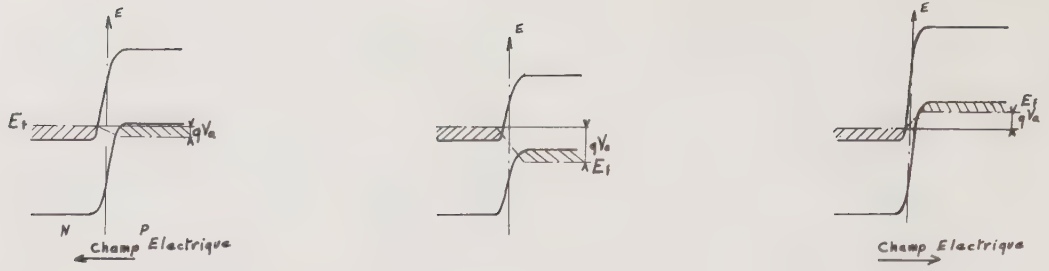


a) Bande de conduction



b) Bande de valence

Figure 3



a) Faible polarisation directe. b) Forte polarisation directe. c) Polisation inverse.

Figure 4

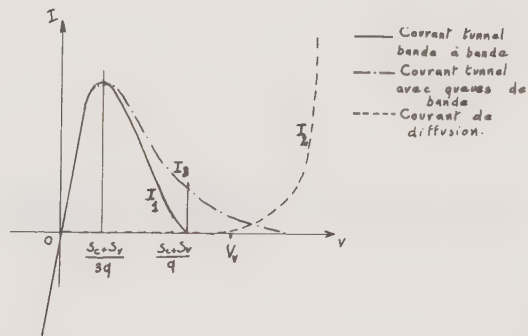


Figure 5 - Courants élémentaires de la diode tunnel.

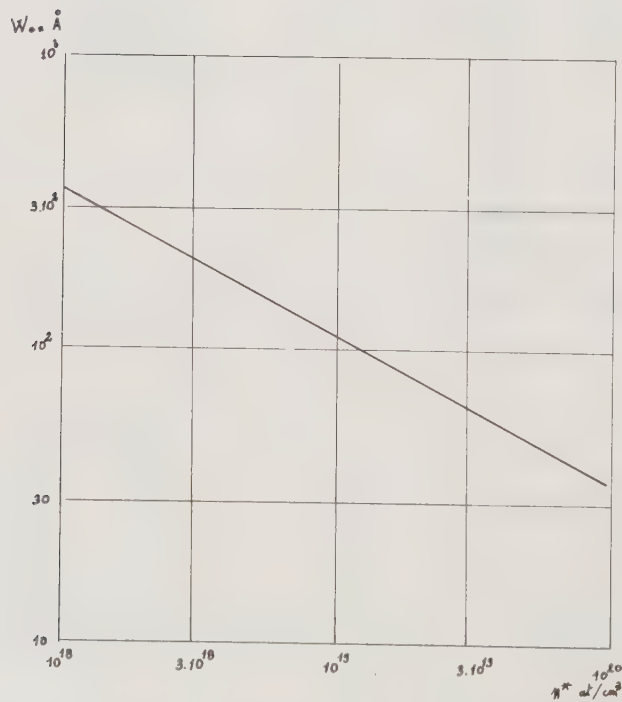


Figure 6 - Epaisseur de charge d'espace en fonction de la concentration réduite de porteurs.

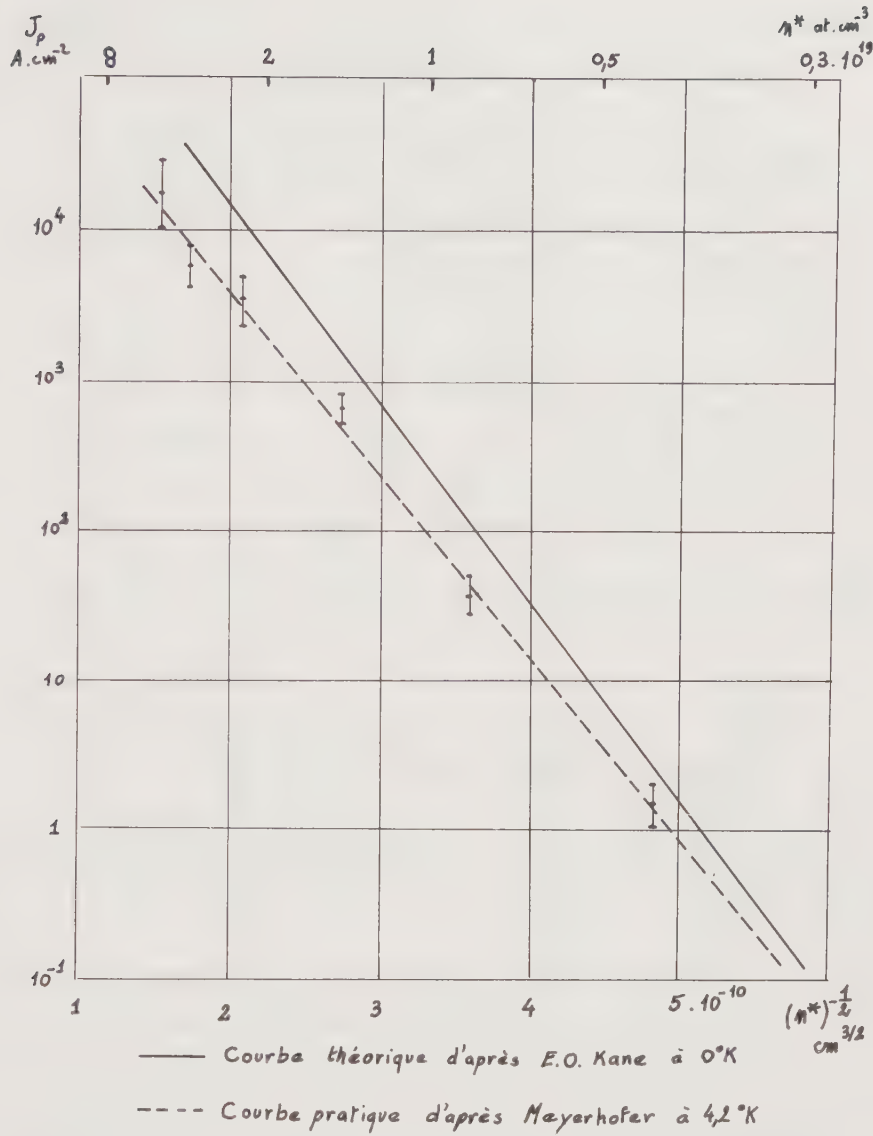


Figure 7 - Densité de courant pic en fonction de la concentration réduite (Ge).

$$J_p/J_p(4°K)$$

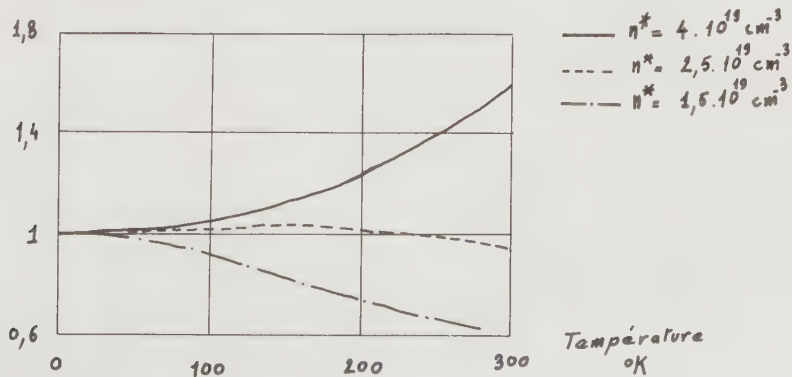


Figure 8 - Evolution de la densité de courant pic en fonction de la température.

$$J_p(300^\circ K) / J_p(4^\circ K)$$

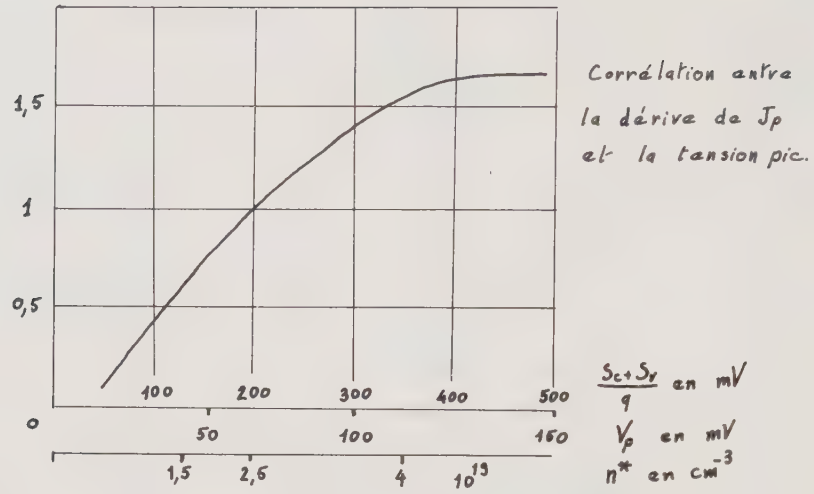


Figure 9 - Corrélation entre la dérive de J_p et la tension pic.

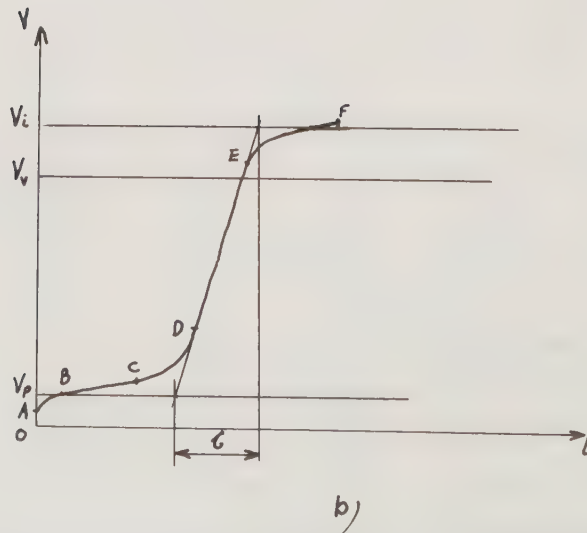
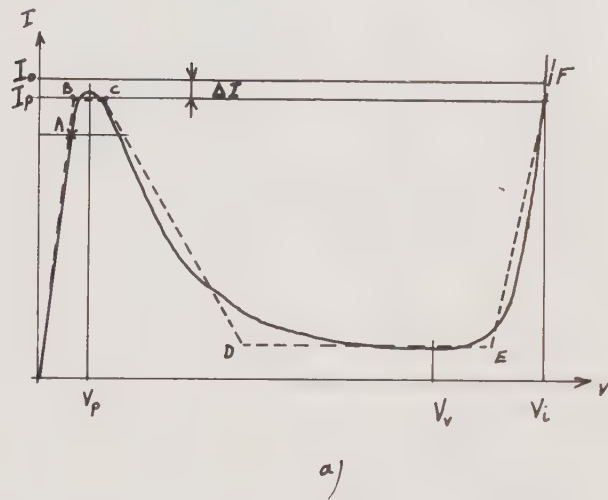


Figure 10 - Commutation d'une diode tunnel à courant constant.

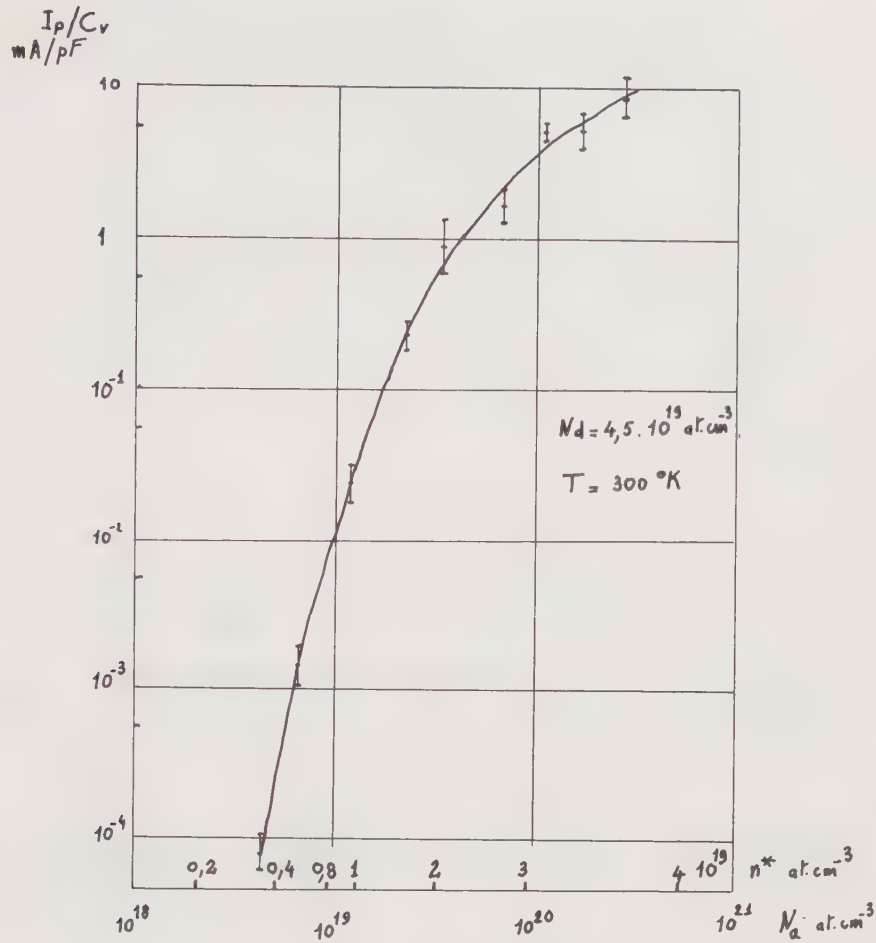


Figure 11 - Facteur de mérite pour diodes germanium [7] en fonction de la concentration réduite de porteurs.

Caracteristiques Semi conducteurs	ΔE_g (eV)	ϵ_r	m^*/m_0	$\Delta E_g(\epsilon_r \frac{m^*}{m_0})^{\frac{1}{2}}$ (eV)	n^* (at.cm ⁻³)
In Sb	0,18	17	0,028	0,12	10^{17}
In As	0,33	11,5	0,051	0,25	$5 \cdot 10^{17}$
Ga	0,65	16	0,44	1,7	$2 \cdot 10^{19}$
Ga As	1,35	13,5	0,49	1,8	$3 \cdot 10^{19}$
Si	1,11	12	0,78	3,4	10^{20}

m^*/m_0 d'après H.P. Kleinknecht [10]

Figure 12 - Tableau comparatif de divers semi-conducteurs.

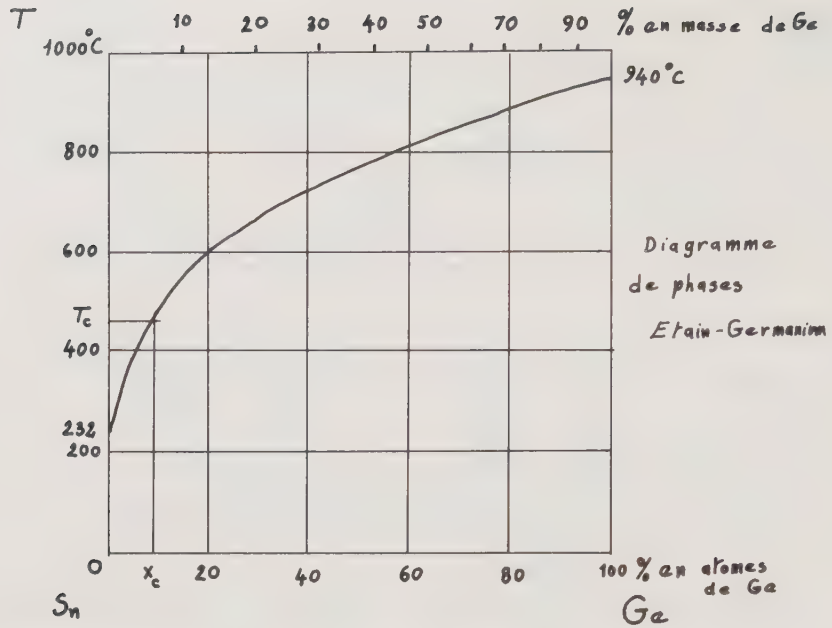


Figure 13 - Diagramme de phases Etain-Germanium.



Figure 14 - Principe de l'alliage.

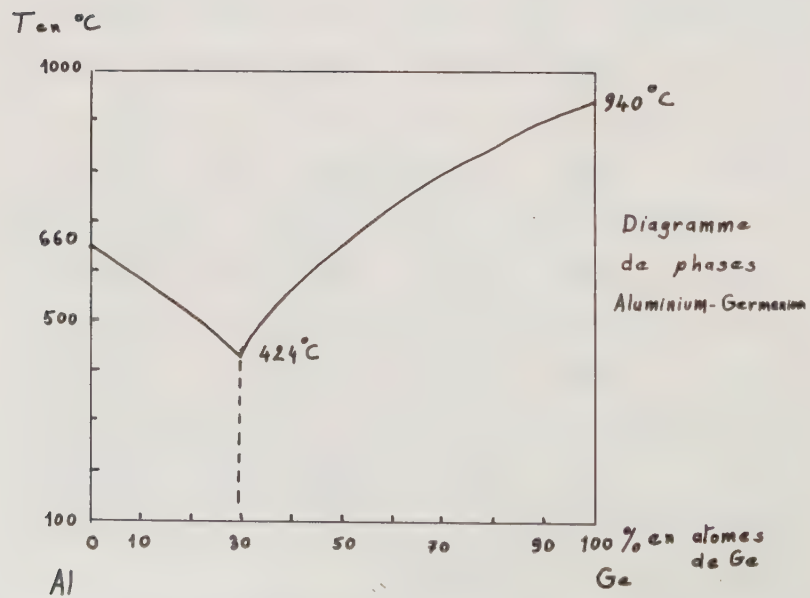


Figure 15 - Diagramme de phases Aluminium-Germanium.

Dopant	Solubilité solide à 450°C	Ref.	Coeff. de diffusion à 450°C	Ref.
Al	$4,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	14	$2 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$	18
Ga	$4 \cdot 10^{20}$	14	$5 \cdot 10^{-20}$	11
In	$7 \cdot 10^{17}$	15	$2 \cdot 10^{-19}$	11
P	10^{21}	16	$1,5 \cdot 10^{-17}$	11
As	10^{20}	11	$1,5 \cdot 10^{-16}$	11
Sb	$2 \cdot 10^{18}$	17	10^{-17}	11

Figure 16

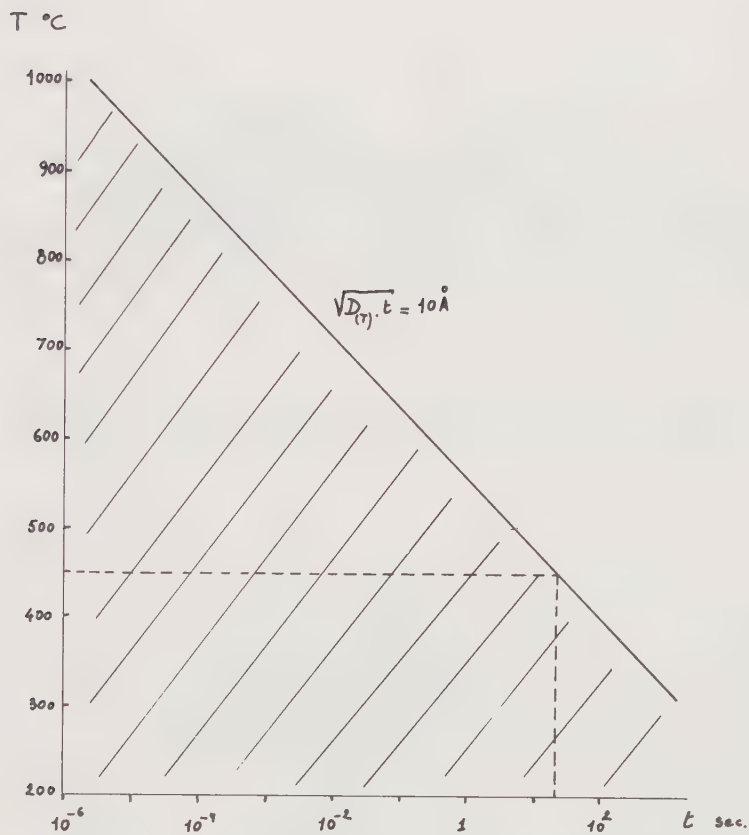


Figure 17 - Zone d'alliage sans diffusion parasite nuisible de l'Arsenic.

	In	Sn	Pb
Température de fusion	156 $^{\circ}\text{C}$	232	327
$T_{c \text{ mini.}}$	450 $^{\circ}\text{C}$	410	780

Figure 18

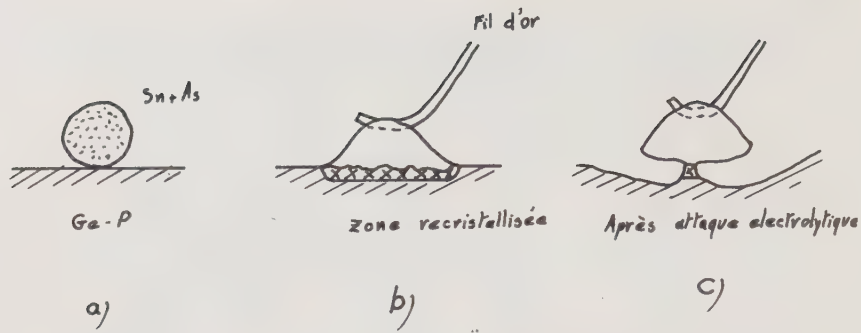


Figure 19 - Alliage d'une bille Etain-Arsenic.



Figure 20 - Alliage d'une bille avec support mécanique.

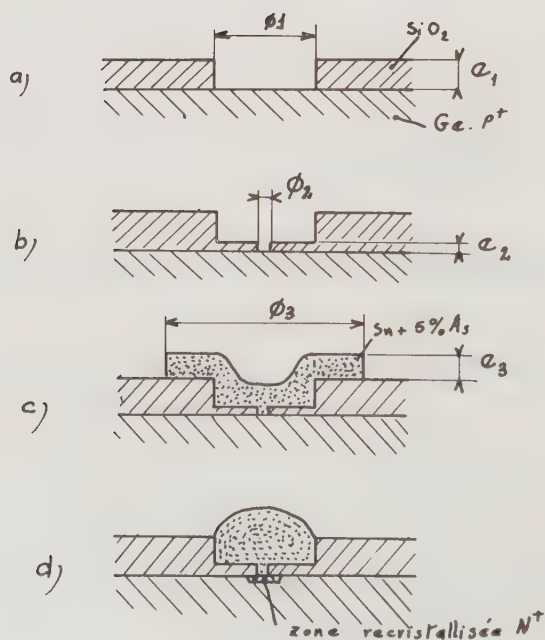


Figure 21 - Alliage selon une technique plane.

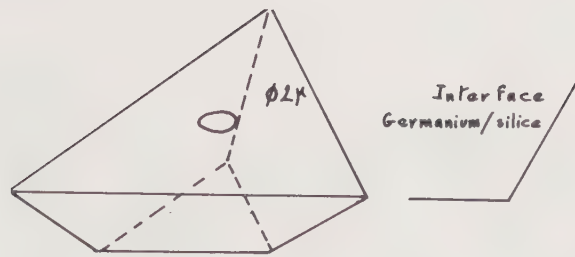


Figure 22 - Forme limite du volume allié.

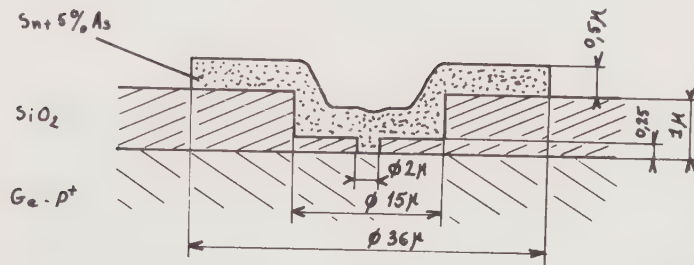


Figure 23 - Dimensions d'une diode avant alliage.

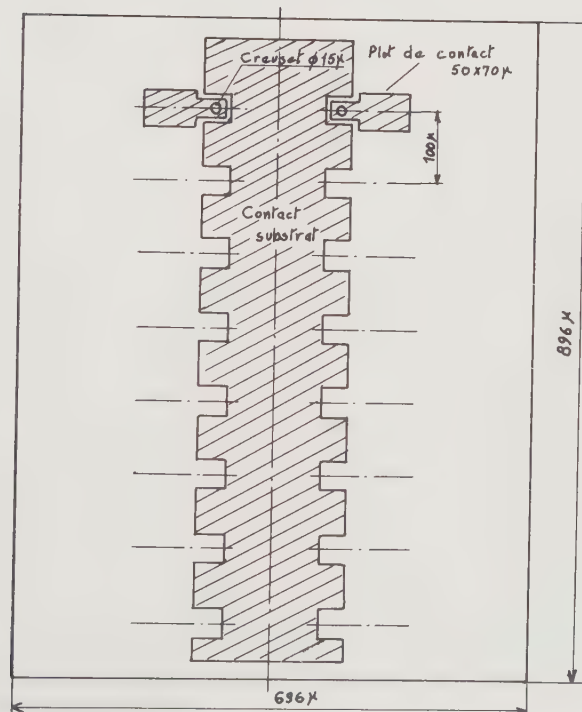


Figure 24 - Motif de 16 diodes.

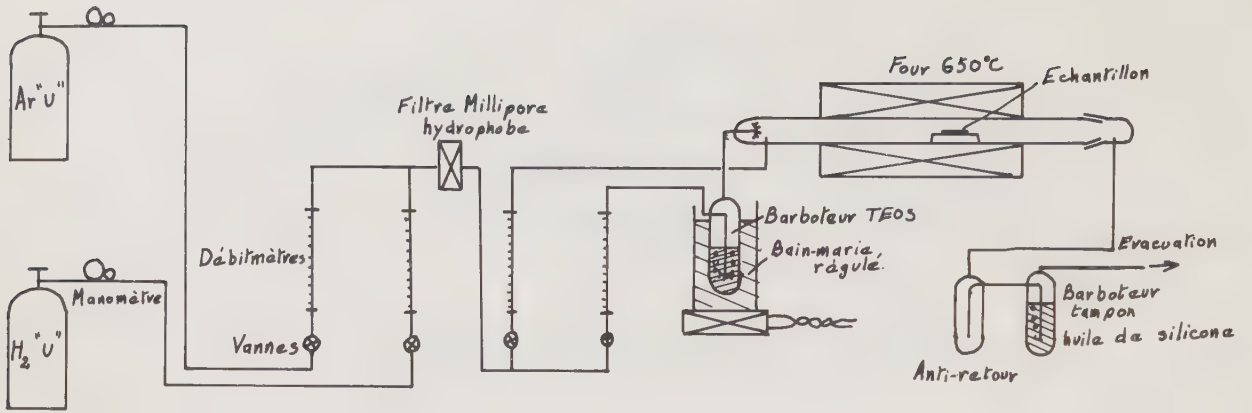


Figure 25 - Ensemble de dépôt de silice.

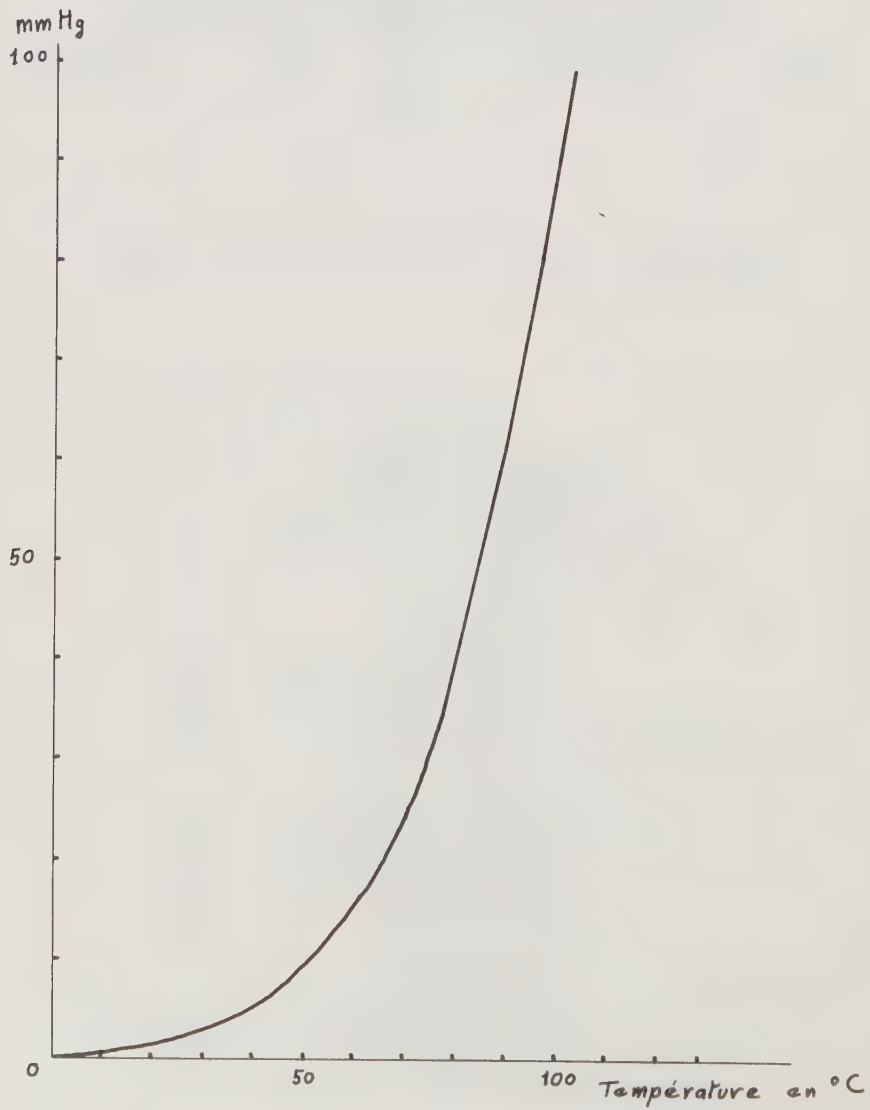


Figure 26 - Tension de vapeur du TEOS.

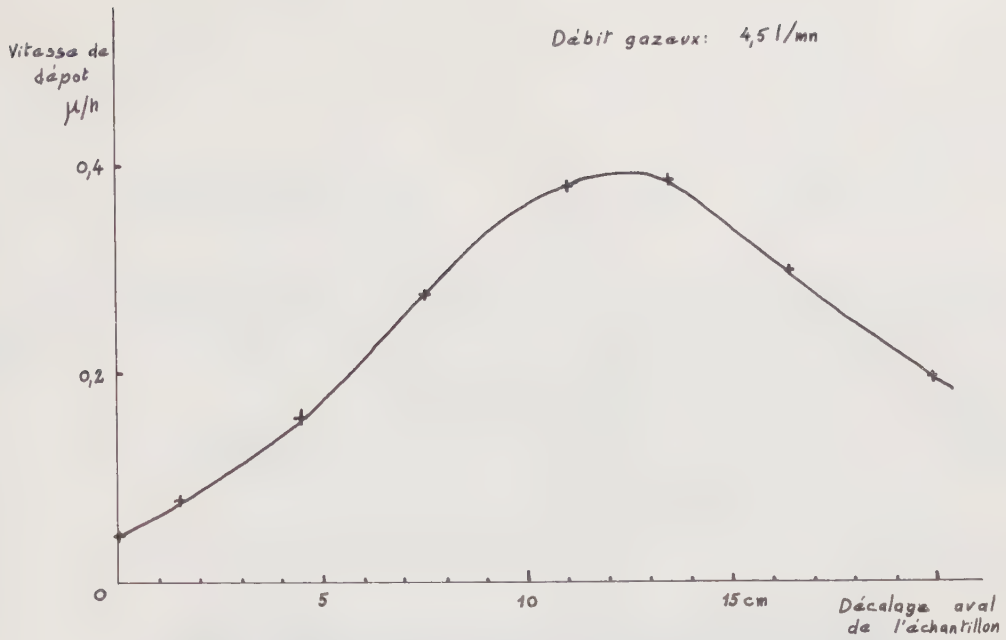


Figure 27 - Vitesse de dépôt en fonction de la position de l'échantillon.

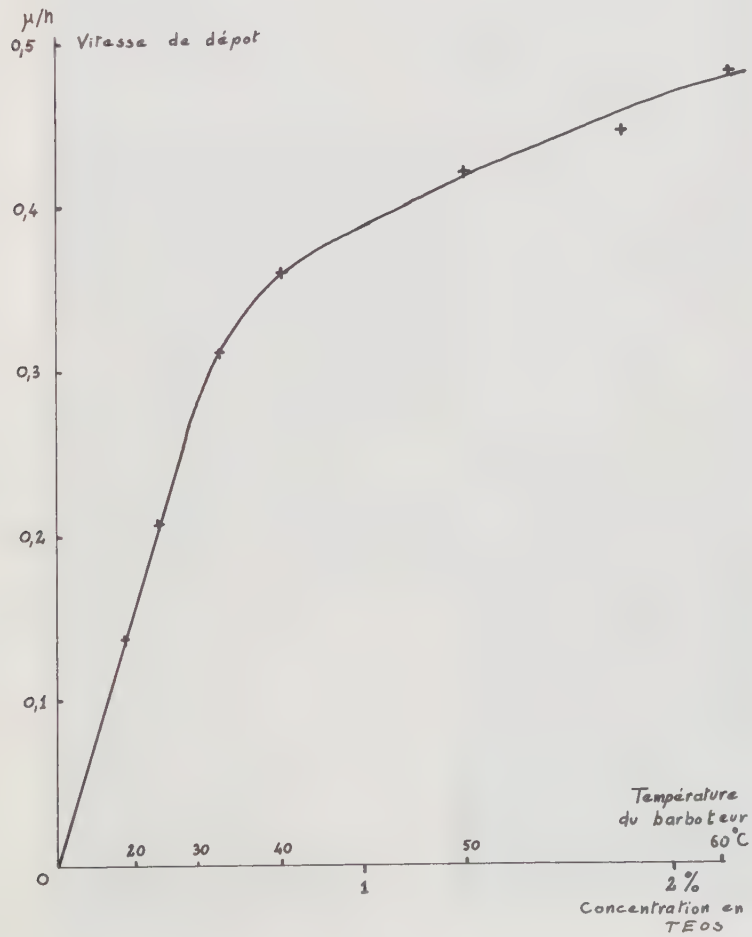


Figure 28 - Vitesse de dépôt en fonction de la concentration en TEOS.

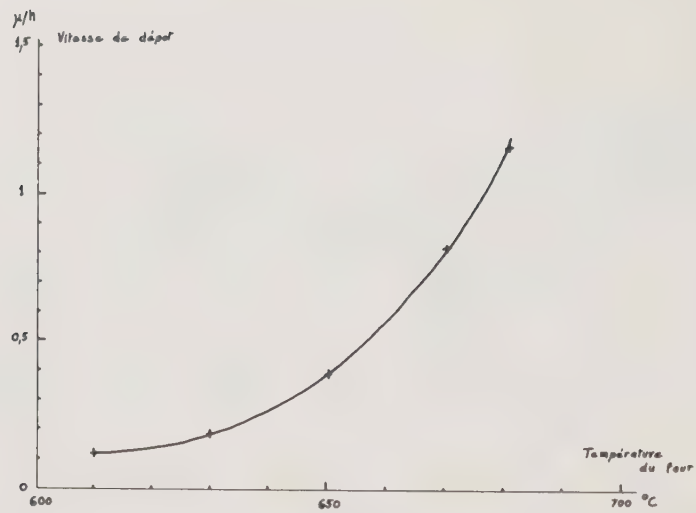


Figure 29 - Vitesse de dépôt en fonction de la température du four.

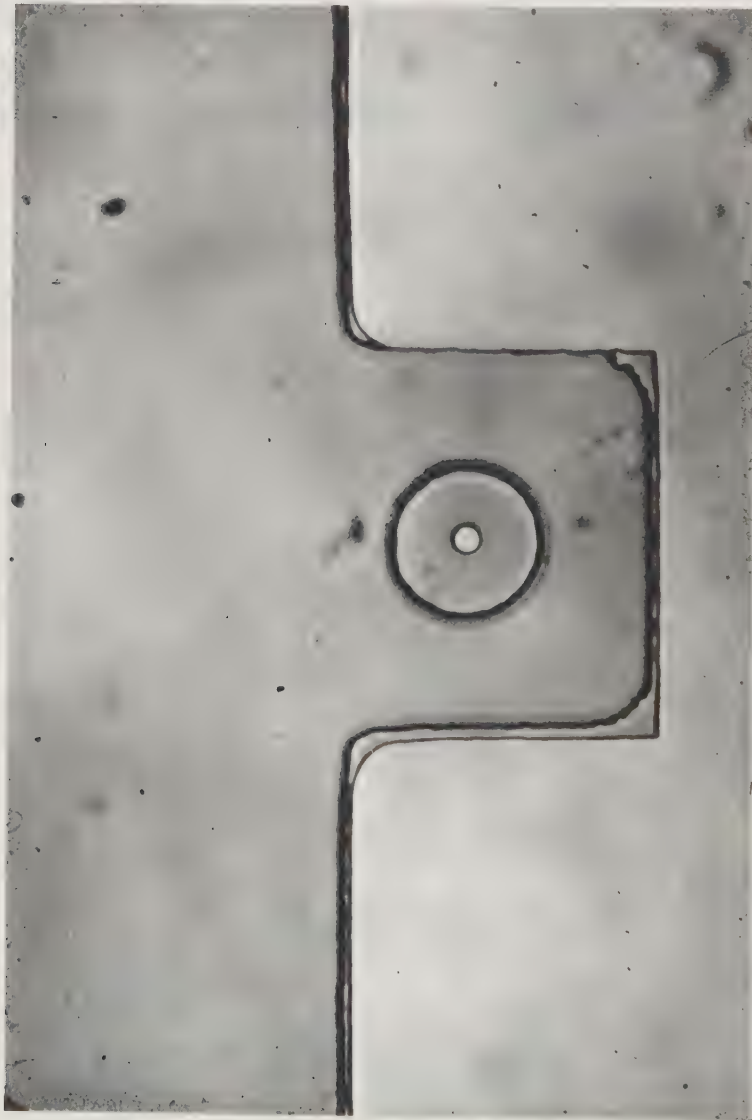


Figure 30 - Diode tunnel après photogravure des deux dépôts de silice.

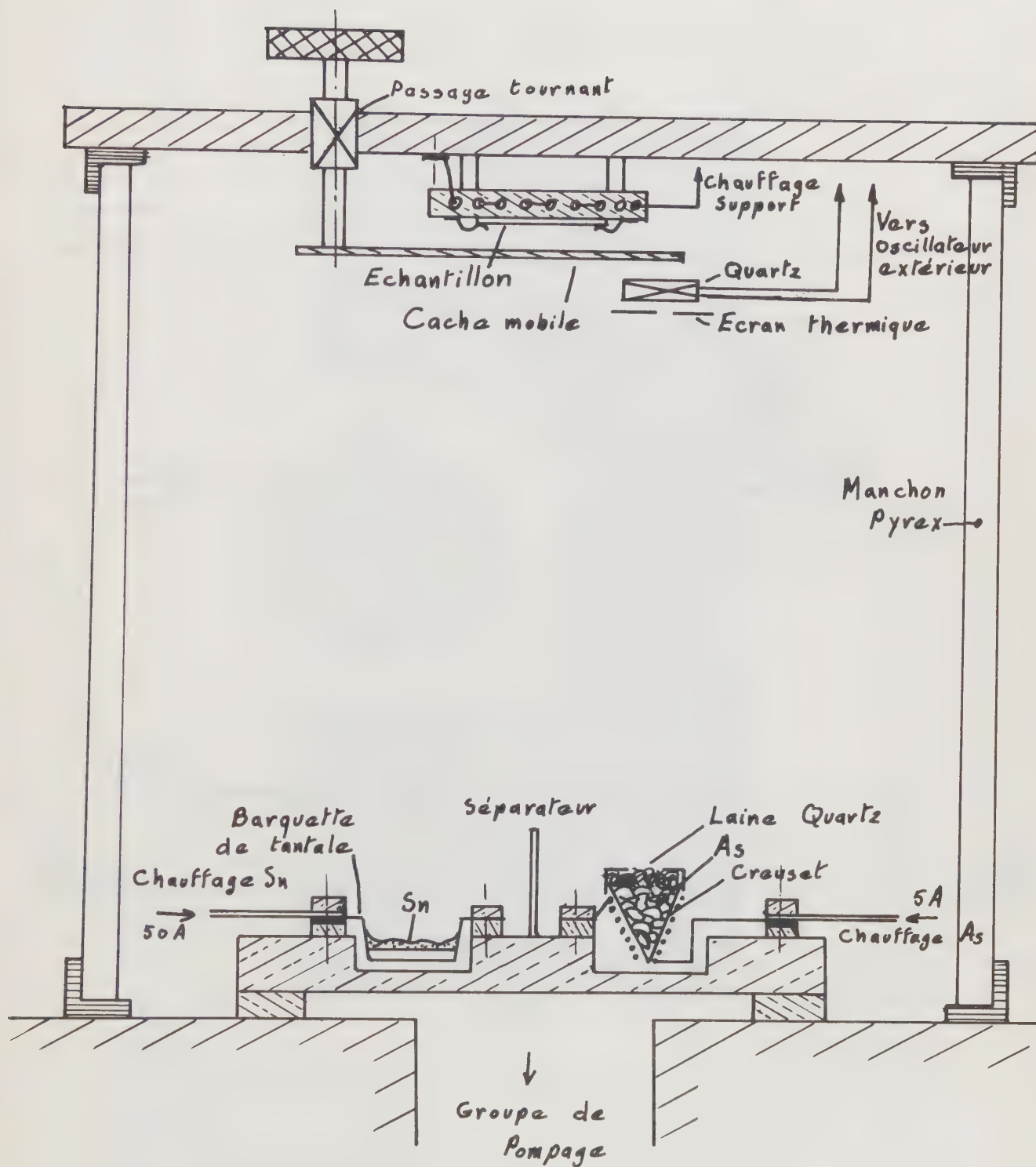


Figure 31 - Evaporation simultanée de Sn et As.

Platine supérieure identique à la Fig. précédente

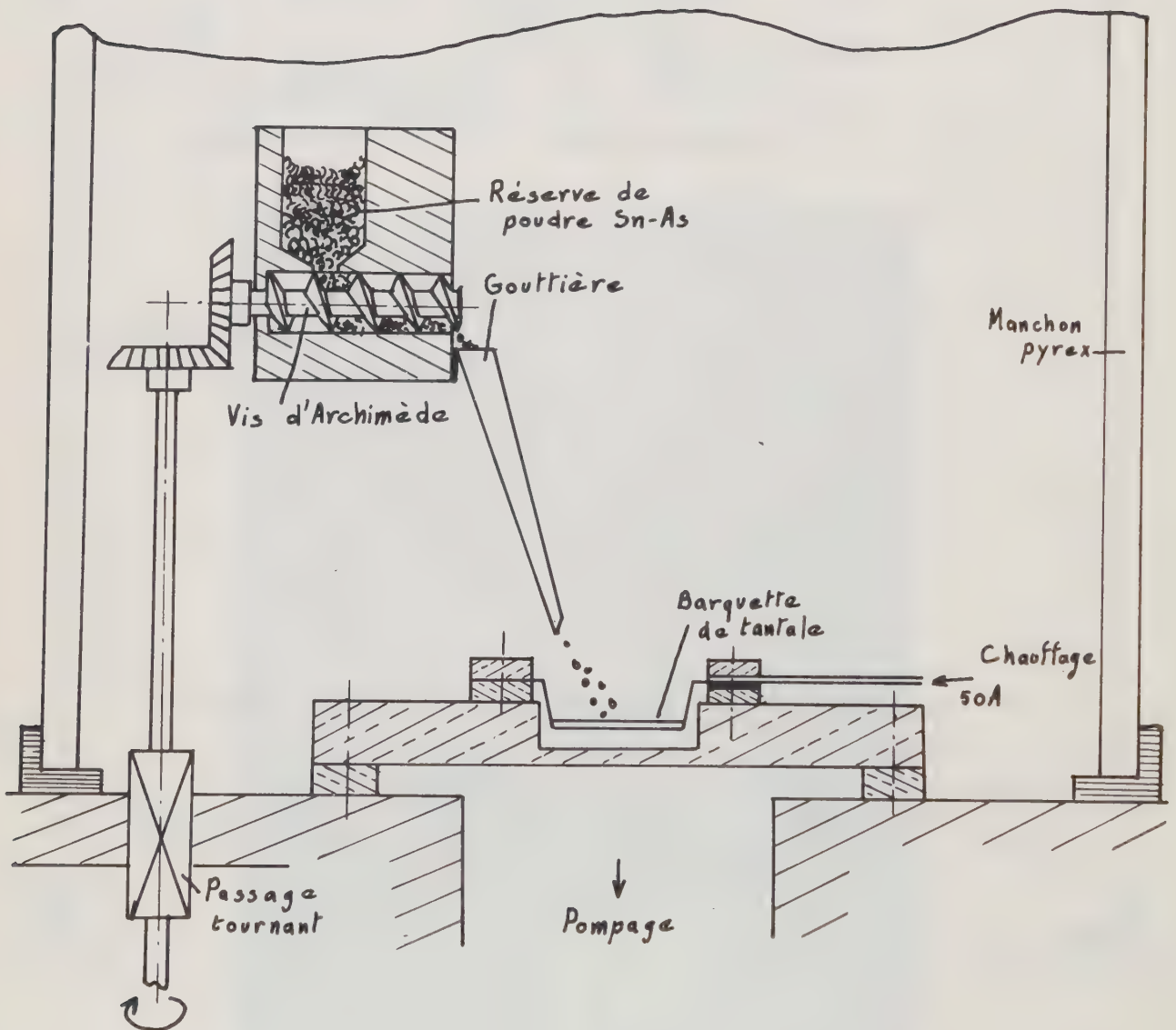


Figure 32 - Evaporation "flash"

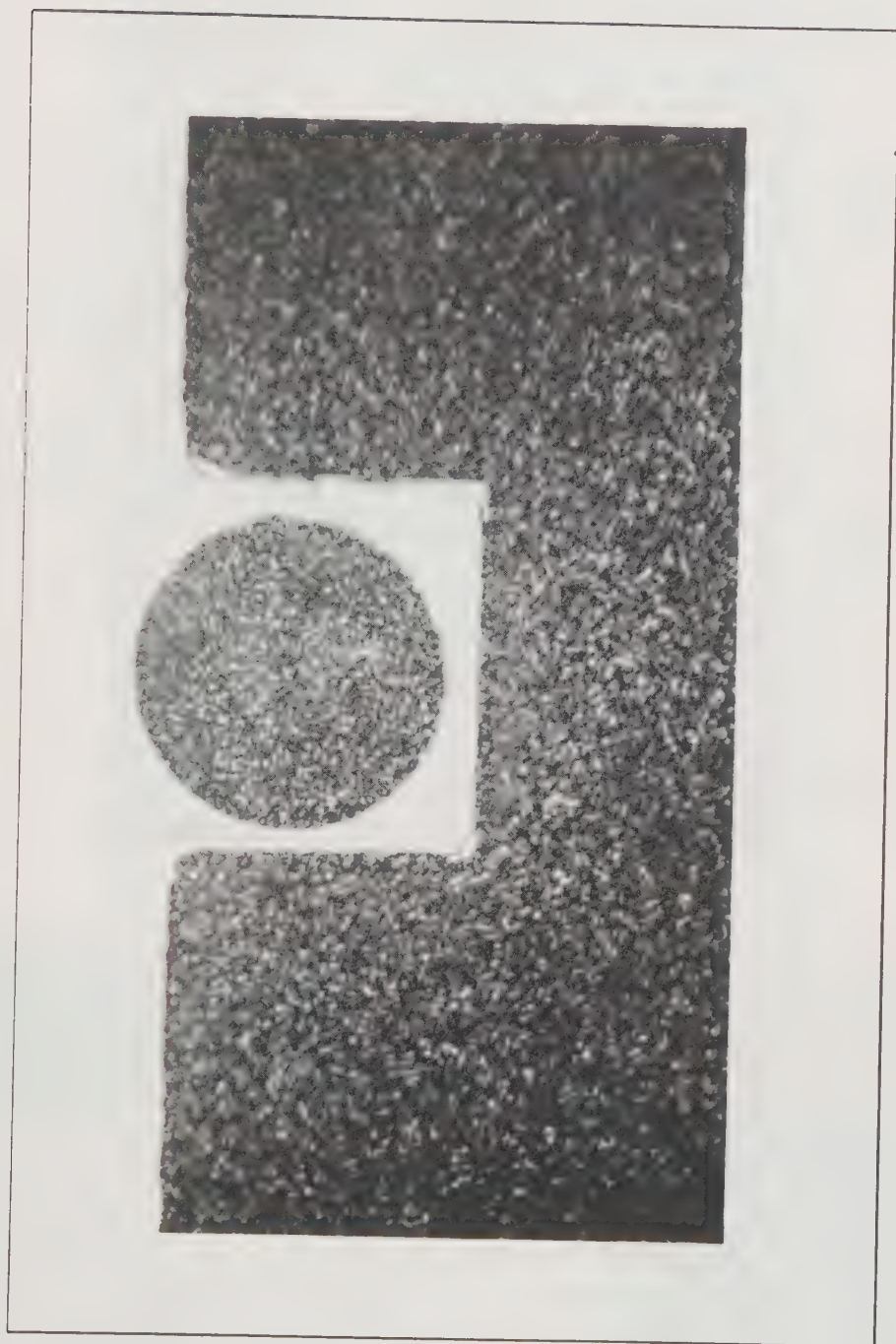


Figure 33 - Diode tunnel après photogravure du dépôt d'Etain-Arsenic.

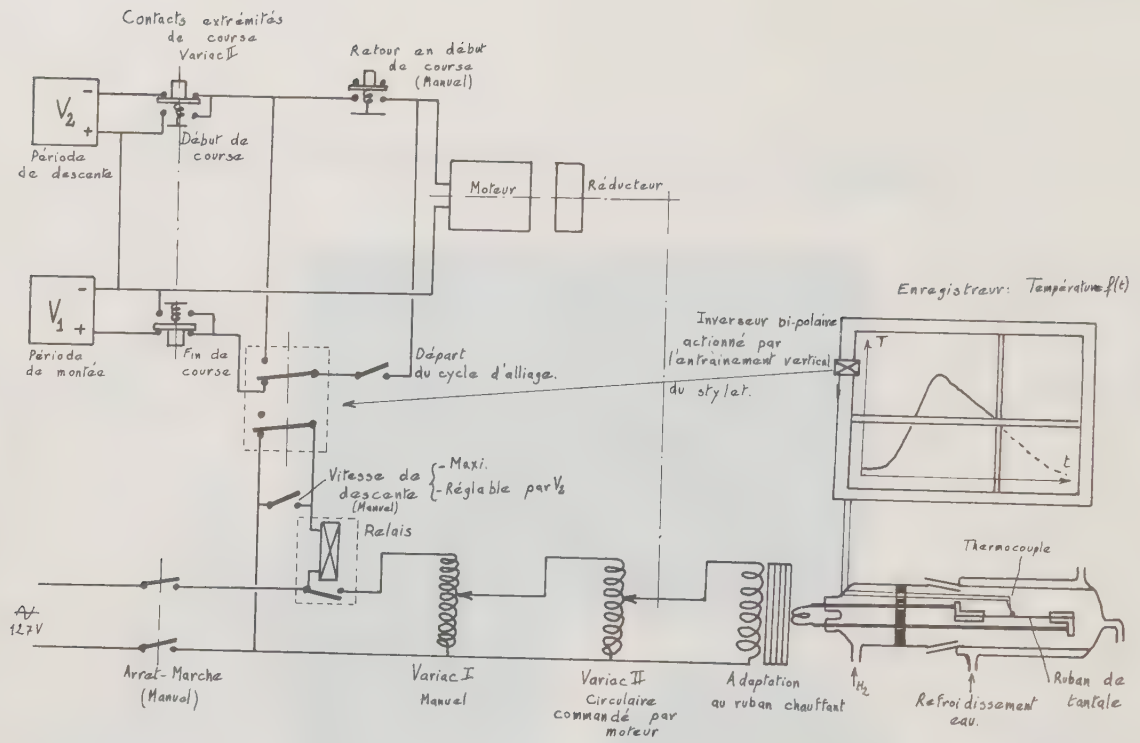


Figure 34 - Ensemble d'alliage.

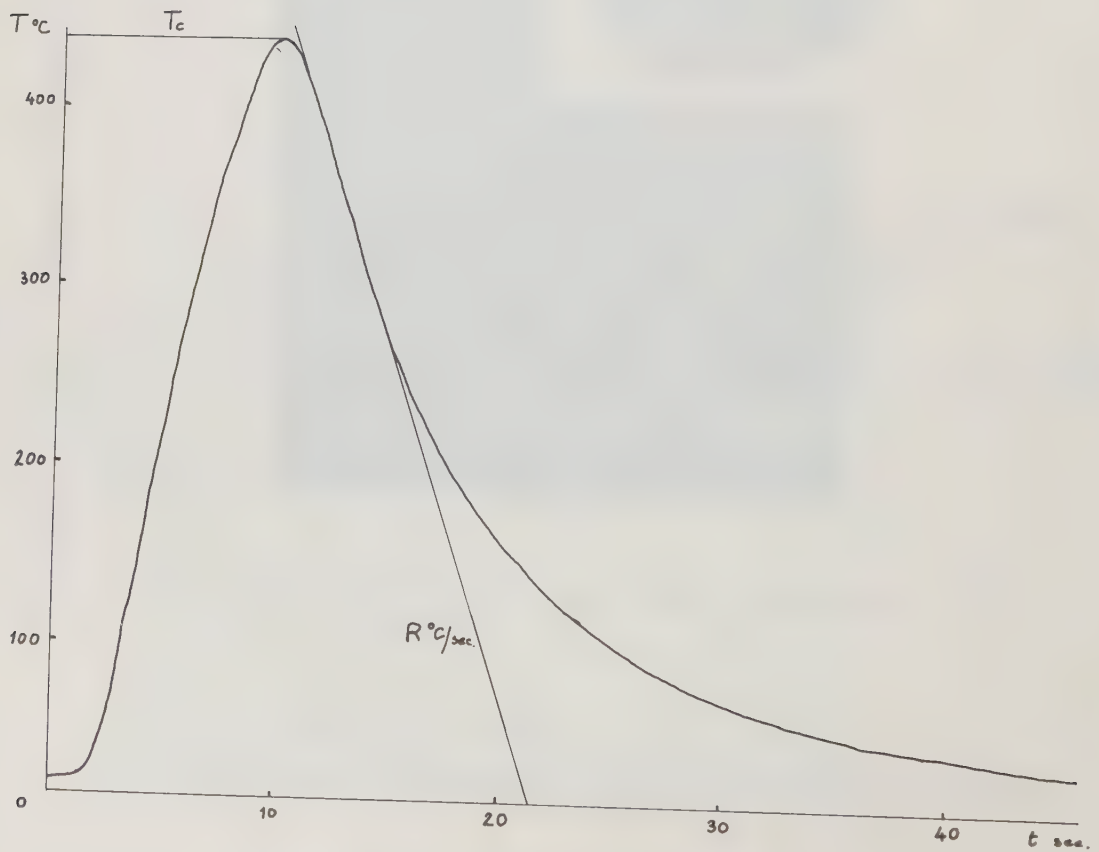


Figure 35 - Cycle thermique d'alliage.



Figure 36 - Diode tunnel après le cycle d'alliage.

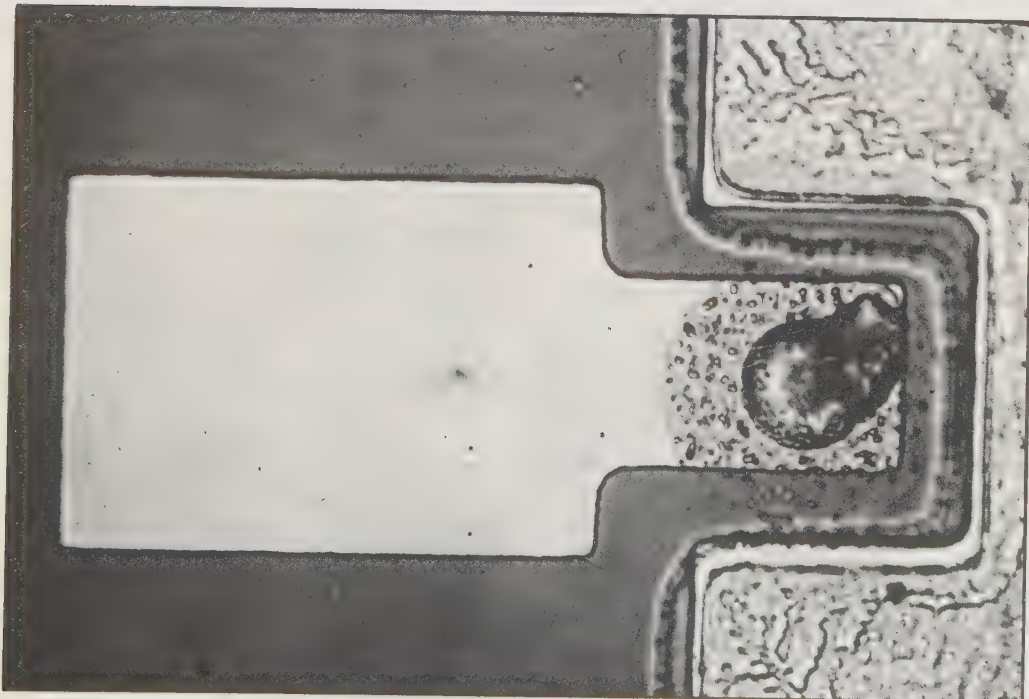


Figure 37 - Diode tunnel après métallisation et photogravure de l'aluminium.

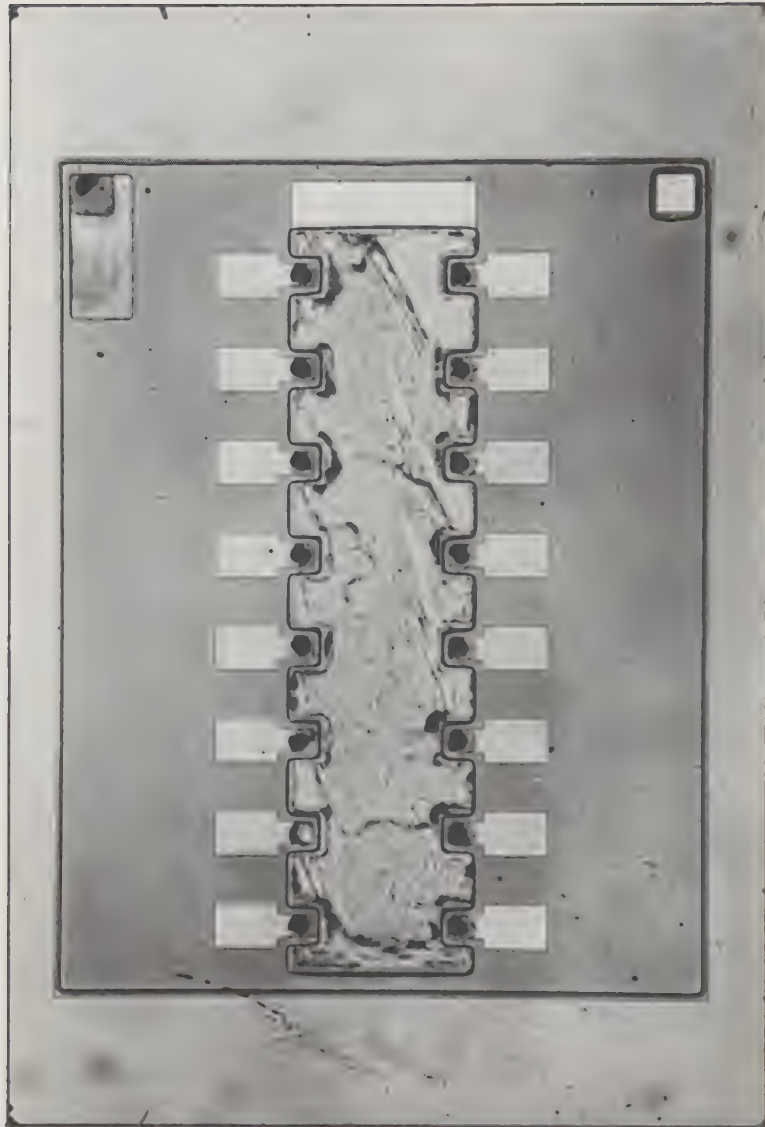


Figure 38 - Motif de 16 diodes tunnel.

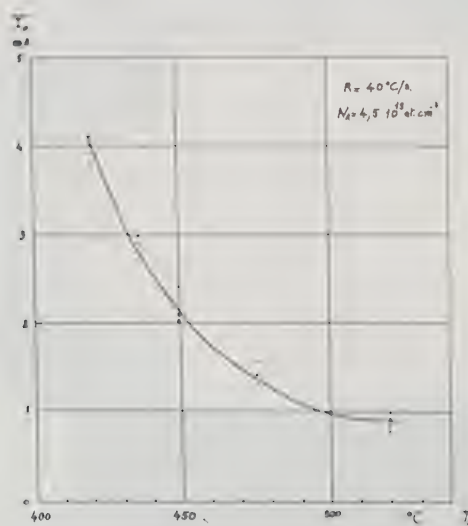


Figure 39 - Influence de la température crête sur le courant moyen de pic.

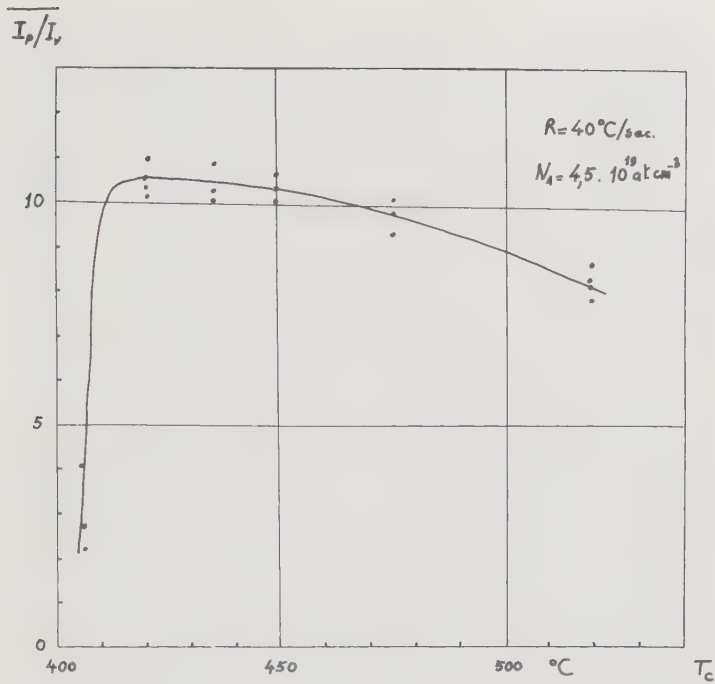


Figure 40 - Influence de la température crête sur le rapport moyen courant de pic à courant de vallée.

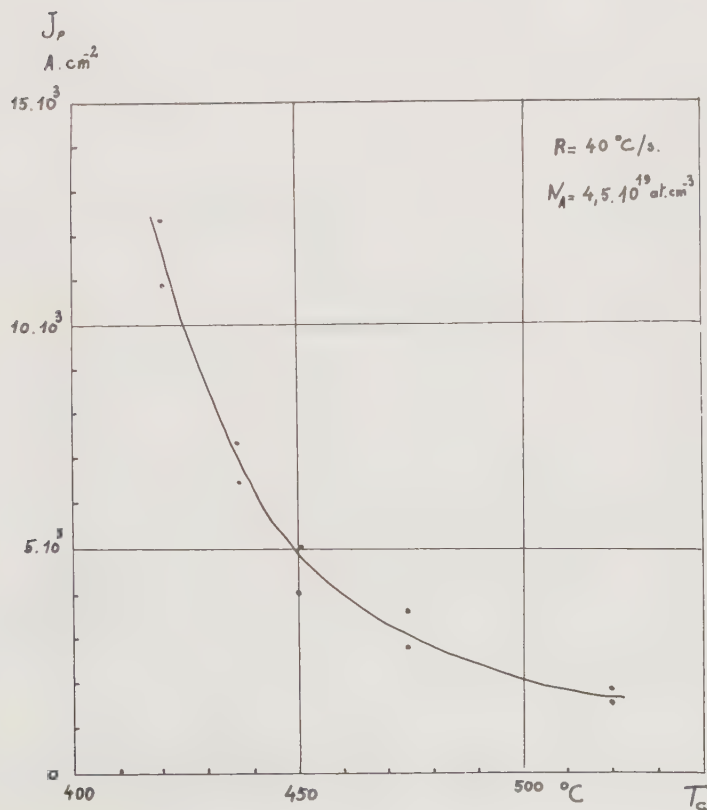


Figure 41 - Influence de la température crête sur la densité de courant pic.

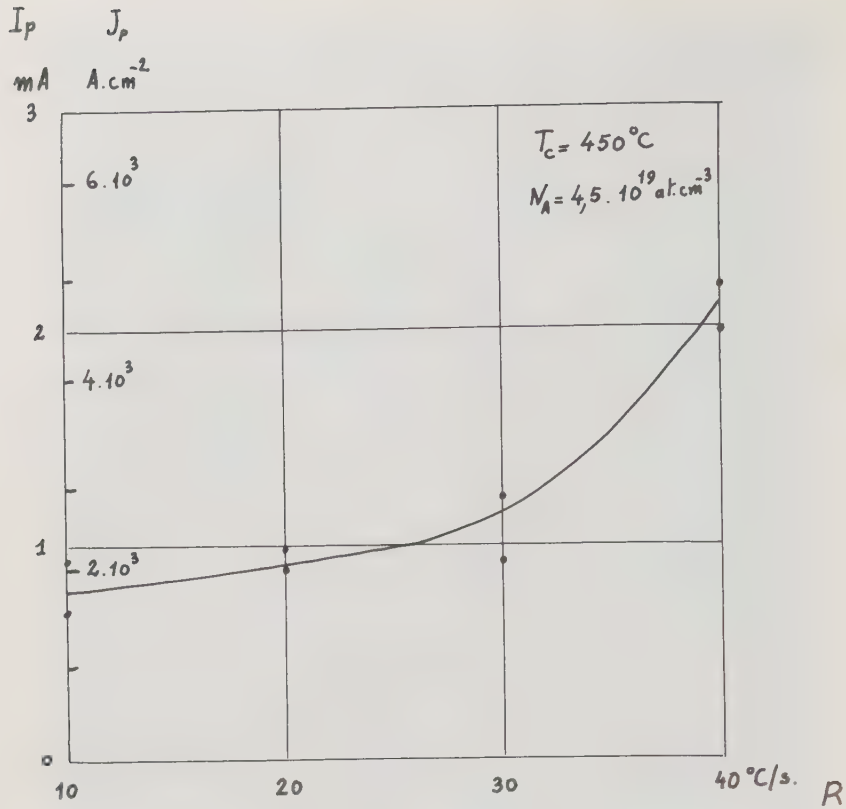


Figure 42 - Influence de la vitesse de refroidissement sur le courant moyen de pic et la densité de courant pic.

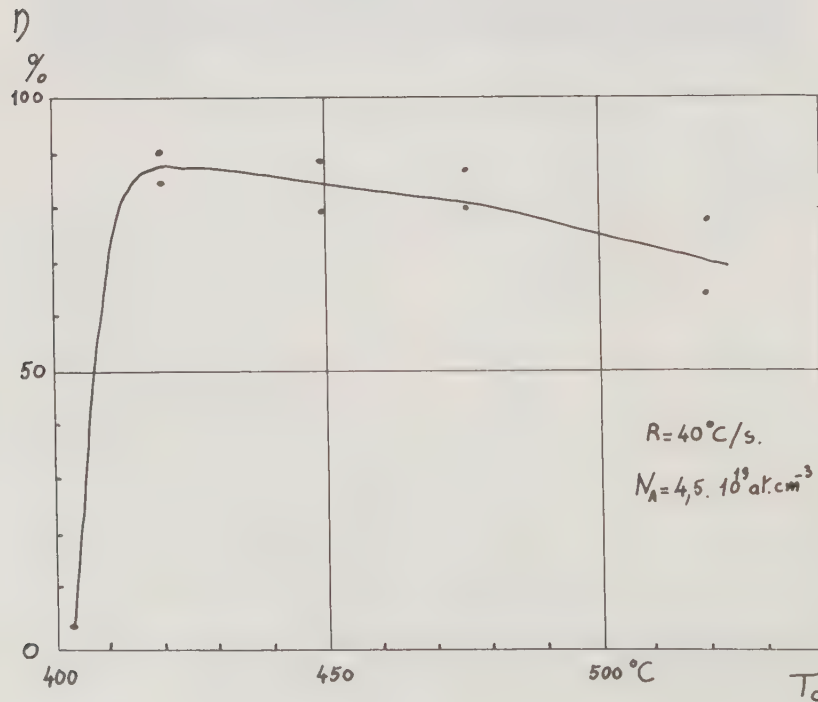
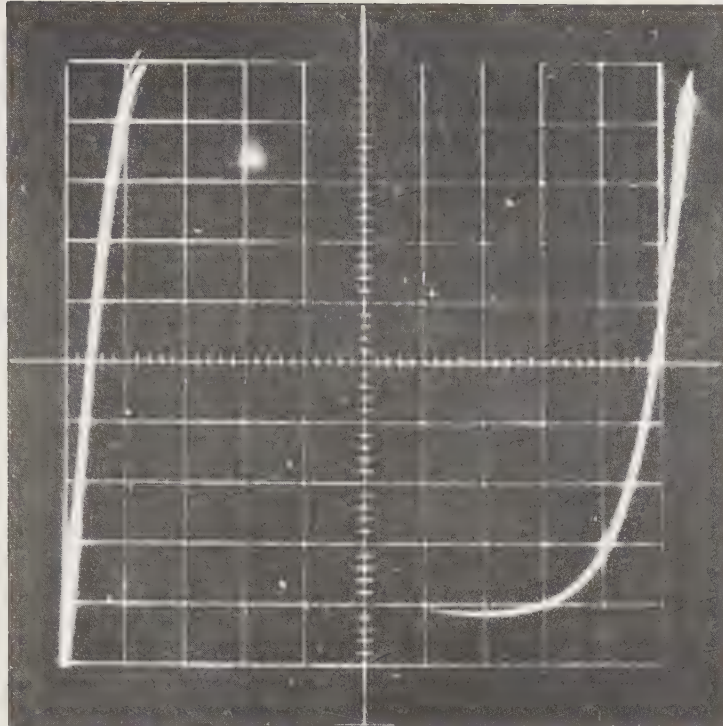


Figure 43 - Influence de la température crête sur le rendement diode.



Vertical: $0,5 \text{ mA/carreau}$
Horizontal: 50 mV/carreau

Figure 44 - Caractéristique $I = f(V)$ d'une diode tunnel plane.

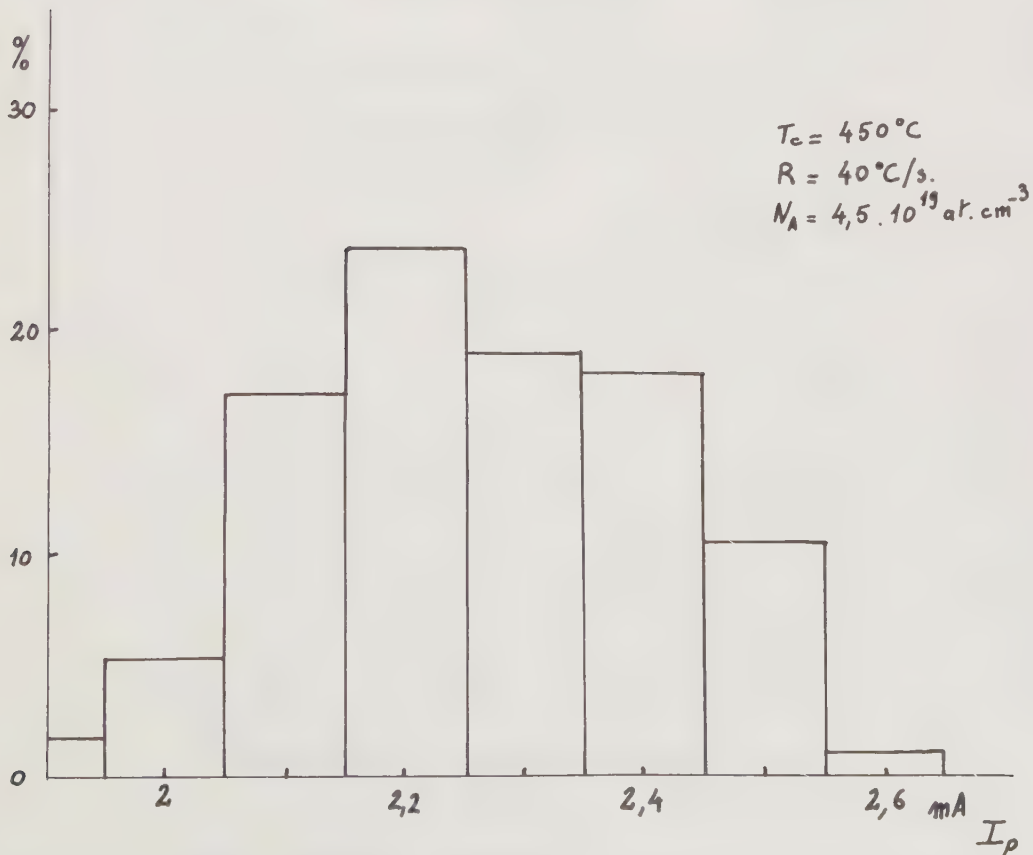


Figure 45 - Dispersion des courants de pic sur une plaquette.

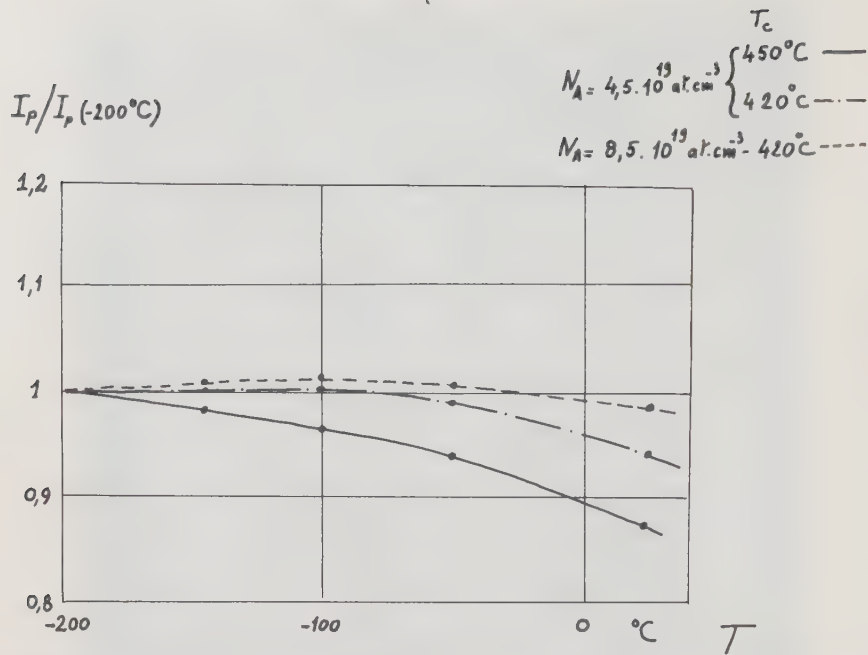


Figure 46 - Influence de la température ambiante sur le courant de pic.

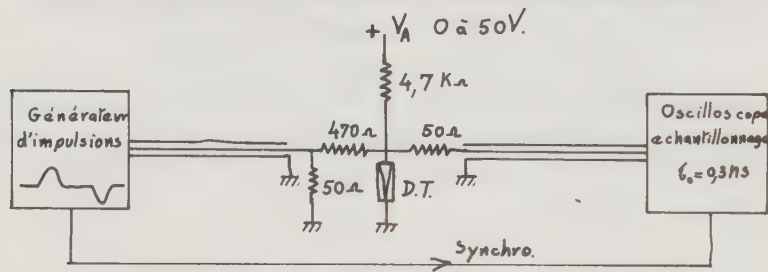


Figure 47 - Montage de mesure de τ .

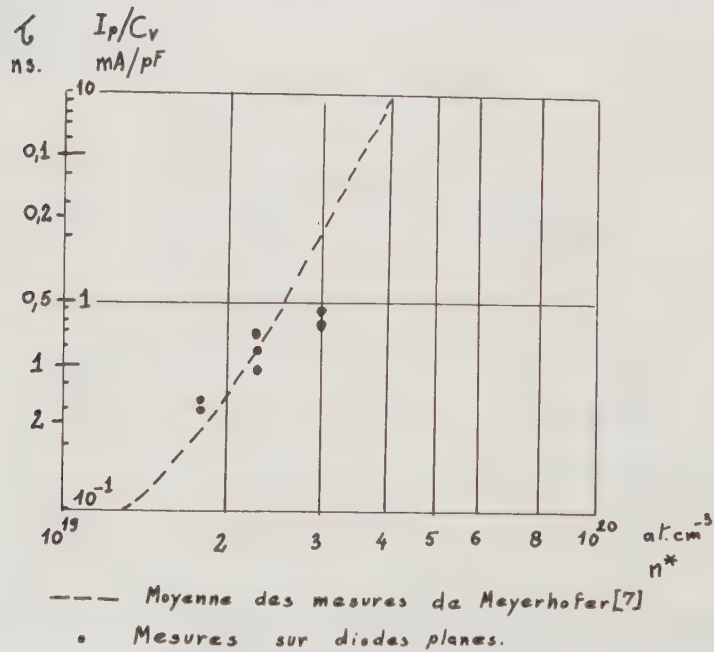
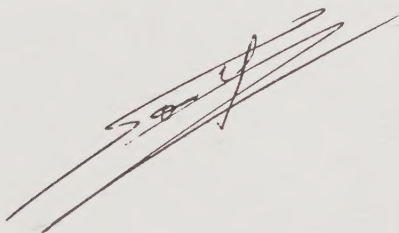


Figure 48 - Durée de commutation et facteur de mérite en fonction de la concentration réduite.

Vu et permis d'imprimer

Grenoble,

Le Président de l'Université Scientifique et Médicale

A handwritten signature in dark ink, consisting of several overlapping, stylized strokes, positioned below the text.

